

Titre: Pultrusion multi-filière assistée par le vide de LIN/PLA
Title:

Auteur: Arnold Oswald
Author:

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Oswald, A. (2016). Pultrusion multi-filière assistée par le vide de LIN/PLA [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2342/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2342/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Louis Laberge Lebel
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PULTRUSION MULTI-FILIÈRE ASSISTÉE PAR LE VIDE DE LIN/PLA

ARNOLD OSWALD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

OCTOBRE 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

PULTRUSION MULTI-FILIÈRE ASSISTÉE PAR LE VIDE DE LIN/PLA

présenté par : OSWALD Arnold

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. RUIZ Eduardo Antonio Julian, Ph. D., président

M. LABERGE LEBEL Louis, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. LEBRUN Gilbert, Ph. D., membre

DÉDICACE

À mes parents, Samuel Juillot et Arnaud de Prémonville.

REMERCIEMENTS

Je souhaiterai tout d'abord remercier mon directeur d'étude Louis Laberge Lebel, pour son soutien constant, ses conseils tout au long du projet, sa confiance, et pour son ouverture d'esprit m'ayant permis à travers ce travail d'aborder des développements en lien avec des problématiques environnementales auxquelles je suis attaché.

Je souhaite remercier Félix Lapointe pour l'aide qu'il a apporté, son dynamisme, et la persévérance dont il a fait preuve dans la conduite de nos projets de pultrusion. Travailler en tandem sur ce procédé a été une très bonne expérience.

Je remercie Vincent Fortier, Anas Jemaa et Yohan Gendreau pour leur dévouement dans des projets au baccalauréat sans lesquels cette étude n'aurait pas pu être menée à bien.

Je remercie également Yahya Abderrafai pour son aide.

J'adresse mes vifs remerciements à William Oswald pour ses conseils avisés qui m'ont aidé à réaliser cette étude.

Je remercie chaleureusement chacun des membres du LabSFCA, qui ont contribué à faire de cette maîtrise un projet motivant à travers leur bonne humeur et leur perspicacité.

Je tiens également à remercier Gilbert Lebrun et Edu Ruiz d'avoir accepté de constituer le jury de ce projet de maîtrise.

RÉSUMÉ

L'utilisation couplée de fibres végétales et de matrices thermoplastiques biosourcées permettrait la fabrication de pièces composites à faible impact environnemental possédant des caractéristiques mécaniques satisfaisantes à bas prix. La pultrusion de ces matériaux présente des défis en raison de la viscosité des thermoplastiques et de la température de dégradation des fibres végétales. La faisabilité de la pultrusion de ces matériaux a été démontrée, mais l'imprégnation des pièces obtenues doit être améliorée.

Cette étude présente une amélioration significative de l'imprégnation de profilés d'acide polylactique renforcé par des fibres de lin obtenus en pultrusion à partir de fils parallèles hybrides. Un système de pultrusion modulaire a été mis en place afin de modifier l'étape d'imprégnation. Trois configurations du système ont été étudiées : utilisation d'une seule filière d'imprégnation, utilisation de deux filières d'imprégnation, puis la combinaison de deux filières d'imprégnation et d'un environnement sous vide. Le degré d'imprégnation des pièces a été caractérisé par microscopie optique, par des tests de cisaillement plan et par des mesures du taux de porosité. L'influence de la taille des fils de renforts a été étudiée en utilisant des fils de lin de 200, 400 et 1000 Tex. La dégradation thermique du lin a été caractérisée par analyse thermogravimétrique. Les fibres de lin utilisées se dégradent à des températures supérieures à 200°C. Une augmentation du module et de la résistance en cisaillement des pièces a été observée lors de l'utilisation de deux filières. Un taux de porosité de 2.5% et des résistances en traction d'environ 300 MPa ont été atteints pour des pièces fabriquées à 50 mm/min avec un taux de fibre de 50%, à partir de fils de lin de 200 Tex. L'utilisation de plusieurs filières d'imprégnation a permis une amélioration significative de l'imprégnation sans augmentation des efforts de traction. L'implémentation d'un module sous vide a été possible mais n'a eu aucun effet mesurable sur la qualité d'imprégnation. Par contre, le module sous vide a diminué la porosité en cas de pultrusion au-delà de 200°C où des gaz émis par la dégradation du lin ont été extraits.

ABSTRACT

The coupled use of natural fibres and biosourced thermoplastic resins enable the use of low cost composite parts with low environmental impact and satisfactory mechanical properties. Manufacturing these parts by pultrusion is challenging due to thermoplastics' high viscosities and thermal degradation of natural fibres. The feasibility of natural fibre reinforced thermoplastics was previously demonstrated, but impregnation levels of final part were unsatisfactory for commercial applications.

This study reports a significant improvement in the impregnation level of flax reinforced poly-lactic acid pultruded beams obtained using parallel hybrid yarns. A modular pultrusion system was built to investigate modifications made on the impregnation step of the process. For this purpose, three dies configurations were studied: one pultrusion die, two pultrusion dies, and two pultrusion dies combined to a vacuum environment in between. Impregnation quality was characterized using optical microscopy, in-plane shear tests and void content measurements. The influence of reinforcement yarn size was studied using 200,400 and 1000 Tex flax yarns. Flax thermal degradation was characterized using thermogravimetric analysis. Flax fibres degraded when temperature were above 200°C. Increased shear modulus and shear strength of the composite parts were observed when two pultrusion dies were used. Using a speed of 50 mm/min and a fibre volume content of 50% with 200 Tex yarns, void contents of 2.5% and an average tensile strength of 300 MPa were reached. The use of several impregnation die was found to significantly improve the impregnation without increasing the pulling force. The vacuum environment was successfully implemented, and had no measurable effect on the impregnation quality. However, the vacuum module reduced the void content above 200°C, when gases emitted by flax fibres thermal degradation were extracted.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
LISTE DES ANNEXES	XV
AVANT PROPOS.....	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte scientifique et industriel.....	1
1.2 Définition de la problématique.....	2
1.3 Solutions étudiées.....	3
1.4 Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	5
2.1 Fibres naturelles	5
2.1.1 Origines et propriétés des fibres végétales	5
2.1.2 Fibre de lin	7
2.2 Matrices des matériaux composites.....	9
2.2.1 Matrices thermodurcissables	9
2.2.2 Matrices thermoplastiques.....	10
2.3 Pultrusion	11

2.3.1	Pultrusion de thermodurcissables.....	12
2.3.2	Pultrusion de thermoplastiques	12
2.4	Pultrusion de thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles	19
CHAPITRE 3	ARTICLE 1 : MULTI-DIE VACUUM ASSISTED PULTRUSION OF FLAX/PLA THERMOPLASTIC BIOMATERIALS	22
3.1	Abstract	22
3.2	Keywords	22
3.3	Introduction	22
3.4	Experimental	25
3.4.1	Material	25
3.4.2	Pultrusion precursors.....	26
3.4.3	Pultrusion system	26
3.4.4	Experiments.....	28
3.4.5	Flax thermal degradation.....	29
3.4.6	Composite sample characterization.....	30
3.5	Results and discussions	31
3.5.1	Parameters influence on impregnation quality.....	33
3.5.2	Processing limits	41
3.5.3	Mechanical properties	41
3.6	Conclusion.....	43
3.7	Acknowledgements	43
CHAPITRE 4	DISCUSSION GÉNÉRALE	44
4.1	Remarques sur l'étude	44
4.1.1	Expériences	44
4.1.2	Mesures et caractérisation des pièces pultrudées	47

4.2	Ouvertures et améliorations possibles	49
4.2.1	Paramètres à étudier	50
4.2.2	Traitement de surface de la fibre végétale	51
4.2.3	Commandes en température des différentes filières	51
4.2.4	Étude du refroidissement et de la cristallisation.....	52
4.2.5	Mesures de pression in-situ	53
4.2.6	Pultrusion multi-filière	54
CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		55
RÉFÉRENCES		57
ANNEXES		63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Travaux de pultrusion de NFRTp recensés.....	20
Table 3.3.1 : Flax and PLA properties	26
Table 3.3.2 : Precursor composition.....	26
Table 3.3.3 : Pultrusion parameters using 200 Tex yarns at 50% fibre volume fraction	29
Table 3.3.4 : Pultrusion parameters using 400 Tex yarns at 40% fibre volume fraction	29
Table 3.3.5 : Pultrusion parameters using 1000 Tex yarns at 50% fibre volume fraction.....	29
Table 3.3.6 : Void content measurements, shear tests and tensile tests results.....	32

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Fonctionnement générale de la pultrusion	2
Figure 1.2 : Représentation schématique des défis liés à l'utilisation conjointe de fibres naturelles et matrices thermoplastiques en pultrusion	3
Figure 2.1 : Schéma de la microstructure d'une fibre végétale individuelle [6] ; la matrice composée de molécules complexes d'hémicellulose et de lignine est représentée en bleu clair	6
Figure 2.2 : a) Microstructure d'une fibre technique de lin (inspiré de [9]) ; b) Faciès de rupture d'une fibre technique de lin prise au MEB [10] ; les différentes fibres élémentaires y sont visibles.....	8
Figure 2.3 : Image au MEB d'une fibre élémentaire de lin extraite d'une matrice époxy ; les zones de déformation locale, ou kink bands, sont réparties régulièrement le long de la fibre [12] ...	9
Figure 2.4 : Exemples de profilés obtenus en pultrusion [19]	11
Figure 2.5 : Système de pultrusion thermodurcissable (inspiré de [20])	12
Figure 2.6 : Différents types de mélanges permettant d'obtenir des précurseurs pour la pultrusion de thermoplastique	13
Figure 2.7 : Système de pultrusion thermoplastique conventionnel	13
Figure 2.8 : Exemple d'application de pultrusion thermoplastique en automobile : le renforcement local de pièces thermoplastiques complexes ; la partie supérieure du squelette d'un habitacle de voiture est visible ; photo prise par l'auteur durant l'ECCM 17 (Juin 2016, Munich, Allemagne), fabricant : ProfileComp GmbH	15
Figure 2.9 : Écoulements microscopiques et macroscopiques en pultrusion de fils mélangés ou fils parallèles.....	17
Figure 2.10 : Géométries de filières d'imprégnation pour a) pultrusion par injection et b) pultrusion de précurseurs contenant la matrice	18
Figure 3.1 : a) Schematic diagram of the pultrusion apparatus. b) Detail of the impregnation zone in the single-die configuration. c) Detail section of the impregnation zone in the multi-die configuration. The higher cylindrical diameter of the pre-processing die allows resin	

overfilling of the nominal processing die. Resin accumulation creates in both pultrusion die tapers an impregnation pressure and makes the central space airtight. d) Geometric details of the processing dies cavities	28
Figure 3.2 : a) Pultruded sample prepared for shear test ; b) Typical load-displacement result of a shear test (value from P400-s50-200-Atm shown here) ; c) Pultruded sample after shear test ; Shear failure occurs at the center of the rod between the opposite grooves	31
Figure 3.3 : a) cylindrical rod of flax/PLA manufactured using P200-s50-200-Atm parameters. b) Complete cross-section obtained using the same parameters. The picture is a combination of 20 pictures taken at X50 magnification. The yarns are completely impregnated and a small amount of porosity is observed	33
Figure 3.4 : Micrographs obtained for different die configurations. a) P400-s50-200-SingleDie, pultruded using a conventional configuration with a single processing die; b) P400-s50-200-Atm, pultruded using the multi-die configuration with two spaced processing dies of decreasing diameters. Increased yarn impregnation is observed in the sample pultruded with the multi-die configuration.....	34
Figure 3.5 : Micrographs obtained for different yarn sizes. Representative pictures taken at X50 are presented. a) P1000-s50-200-vac pultruded with 1000 Tex yarns. b) P400-s50-200-Vac pultruded with 400 Tex yarns. c) P200-s50-200-Vac pultruded with 200 Tex yarns. Impregnation is higher with 200 Tex yarns	35
Figure 3.6 : TGA of flax fibre as supplied by the manufacturer. Heating rate 2°C/min, air-flow of 40.0 mL/min. Thermal degradation starts after 200°C.....	37
Figure 3.7 : Ad hoc TGA of flax fibres. Two isotherm steps are used to reproduce flax thermal history in the pultrusion apparatus. Processing temperatures of 200°C and 230°C were reproduced. Additional weight percent loss of 1.2% is observed for 230°C processing.....	37
Figure 3.8 : Micrographs obtained for different processing temperatures. Micrographs of whole cross sections are presented. a) P1000-s50-200-Vac, processed at 200°C. b) P1000-s50-240-Atm, processed at 240°C. Increased temperature enhances yarn impregnation while triggering flax thermal degradation and gas emission	38

Figure 3.9 : Void content measurements obtained with or without vacuum use at 200°C and 230°C. No significant effect is observed at 200°C. A 1.1% decrease is observed at 230°C	39
Figure 3.10 : Rod cross-section micrographs obtained for different pultrusion speeds. a) P1000-s50-240-Atm, processed at 50 mm/min. b) P1000-s150-240-Vac, processed at 150 mm/min. c) P1000-s250-240-Atm, processed at 250 mm/min. High speed induces deconsolidation between yarns because of a short cooling die design.....	40
Figure 3.11 : Successful pultrusion and yarn breakage incidents during manufacturing as a function of processing temperature and pultrusion speed	41
Figure 4.1: a) positions en bleu des zones échantillonnées en début de pultrusion de la 5 ^e expérience (représentation non à l'échelle). b) Taux de porosité correspondants. Les valeurs de taux de porosité se stabilisent avant 1,4 m.....	45
Figure 4.2 : Précurseurs en entrée de ligne durant la pultrusion. Les fils de lin (brun) sont détendus tandis que les fils de PLA (blanc) sont tendus	46
Figure 4.3 : Micrographies d'un échantillon P200-s50-200-Vac présentant un défaut formé par un fil non aligné.....	47
Figure 4.4 : Gabarit de coupe d'échantillon pultrudé pour préparation au test de cisaillement plan en charge de compression	48
Figure 4.5 : Efforts de tractions mesurés lors de la fermeture de la filière de refroidissement au début de l'expérience P1000, à une vitesse de 50 mm/min	53
Figure 4.6 : Détail schématique de l'écoulement de résine observé en entrée de la filière de refroidissement	53

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CTT	Centre de Technologies Textiles
LabSFCA	Laboratoire de Structure de Fibres et Composites Avancés
MEB	Microscope à balayage électronique
NFRTp	Thermoplastiques renforcés de fibres naturelles (<i>Natural fibre reinforced thermoplastics</i>)
PEEK	Polyétheréthercétone (<i>PolyEtherEtherKetone</i>)
PLA	Acide poly-lactique (<i>Poly-lactic Acid</i>)
PP	Polypropylène (<i>Polypropylene</i>)
TGA	Analyse thermogravimétrique (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
T	Température (°C)
T _g	Température de transition vitreuse (<i>Glass transition temperature</i>) (°C)
T _m	Température de fusion (<i>Melting temperature</i>) (°C)
Vc	Taux de porosité (<i>Void content</i>)
ρ	Masse volumique (g/cm ³)
λ	Masse linéique (ou titre) d'une fibre textile (g/km ou Tex)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	MISE EN PLACE DE LA LIGNE DE PULTRUSION ET DÉVELOPPEMENT DES OUTILLAGES	63
ANNEXE B	PROPAGATION QUADRATIQUE DE L'ERREUR DE MESURE DANS LE CALCUL DU TAUX DE VIDE	69
ANNEXE C	FICHIER D'ANALYSE DES DONNÉES DE PULTRUSION	74
ANNEXE D	PLAN DE LA FILIÈRE DE PRÉ-IMPRÉGNATION FEMELLE	82
ANNEXE E	PREPARATION OF PULTRUDED SAMPLE FOR IN-PLANE SHEAR TESTING	83

AVANT PROPOS

Parmi les 16 années les plus chaudes enregistrées depuis 1880, 15 font parties du XXI^e siècle [1]. A l’heure où un ensemble alarmant de données est accumulé dans divers domaines concernant l’impact des humains sur leurs environnements, une prise de conscience publique des enjeux liés à ces questions mène progressivement une majorité des pays du globe à prendre action. Des décisions politiques globales ou locales récentes, telles que l’accord de Paris du 12 décembre 2015 pour la réduction des gaz à effet de serre, ont des répercussions sur tous les secteurs industriels des pays impliqués. En conséquence, la demande en innovation pour des solutions durables a considérablement cru durant les deux dernières décennies. Dans le domaine des matériaux, les composites sont une branche propice à l’émergence de telles solutions. Cette affirmation est principalement basée sur la flexibilité dans le choix des matières premières utilisables, la capacité d’adapter leur conception pour répondre à des besoins spécifiques, et la possibilité d’utiliser des matières d’origines végétales ou animales. Outre les requis structuraux inhérents à leurs fonctions et les avantages qu’ils peuvent présenter dans les produits finaux, il est possible de viser plusieurs objectifs de durabilité à l’échelle même du matériau. Notamment : l’approvisionnement durable en matières premières, la réduction de l’énergie nécessaire en phase de fabrication, la réduction d’émissions polluantes, et l’amélioration de la capacité à être trié et/ou recyclé en fin de vie. C’est dans cette optique que s’inscrit ce projet, avec la volonté d’adapter le procédé de pultrusion à la fabrication d’eco-composites à matrice thermoplastique. Ces pièces ont le potentiel de répondre à une demande de profilés structuraux durables.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte scientifique et industriel

Durant les deux dernières décennies, un nombre croissant d'études ont mis en avant les fibres naturelles en tant qu'alternatives durables aux matériaux synthétiques comme renforts dans les composites. En plus d'être biodégradables ou recyclables, ces fibres sont aisément disponibles en divers endroits du globe et peuvent atteindre des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes à celle de la fibre de verre, pour un prix plus faible. L'industrie automobile fabrique d'ores et déjà en série des panneaux intérieurs à base de fibres végétales. Néanmoins, du fait des limites inhérentes aux fibres naturelles telles que leur faible température de dégradation, il est nécessaire d'adapter les procédés de fabrication existants.

Les matrices thermodurcissables sont communément utilisées dans les composites, notamment en raison de leur faible viscosité facilitant l'écoulement et l'imprégnation. Cependant, les avantages des matrices thermoplastiques tels qu'une meilleure résistance à l'impact, la capacité à être formées plusieurs fois et aisément stockées, justifient le remplacement des thermodurcissables par celles-ci. De plus, leur capacité à être refondue en fin de vie leur confère un atout considérable de recyclabilité. Il existe parmi les matrices thermoplastiques des biopolymères d'origines végétales ou animales ; leur utilisation dans un thermoplastique renforcé par fibres naturelles (NFRTp) permet donc d'obtenir un éco-composite et de réduire encore l'impact environnemental associé au matériau. Là encore, il est nécessaire d'adapter certains procédés existants à leur utilisation en raison de la viscosité élevée des thermoplastiques, de deux à trois ordres de grandeurs supérieures à celle des thermodurcissables.

Les biocomposites NFRTp présentent donc de nombreux avantages aussi bien mécaniques qu'économiques ou environnementaux, mais peuvent être difficiles à fabriquer. C'est pourquoi les procédés existants de fabrication de composites, tels que la pultrusion, doivent être adaptés.

La pultrusion est un procédé de fabrication continu de profilés en composites, dans lequel des fils de renforts sont mélangés avec une matrice puis consolidés à travers une ou plusieurs filières. Le schéma de principe est présenté en Figure 1.1. Il est possible d'obtenir des poutres de sections complexes. Les pièces produites sont hautement résistantes dans la direction de renforcement.

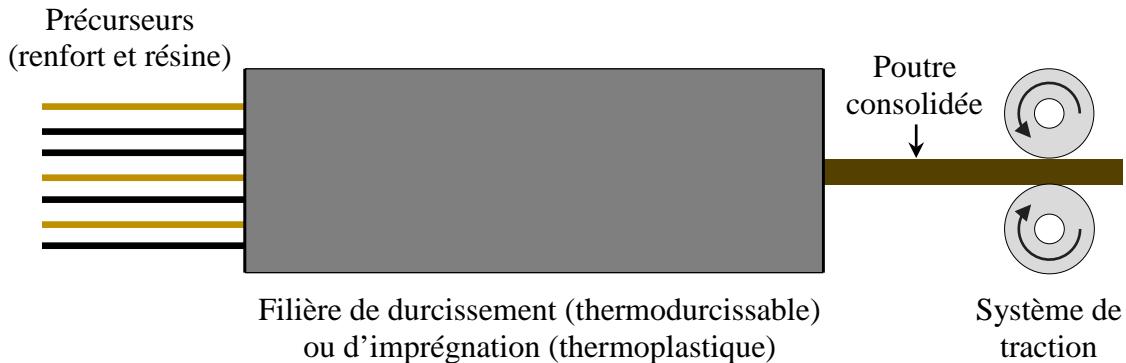


Figure 1.1: Fonctionnement générale de la pultrusion

La pultrusion est un des procédés connaissant la croissance la plus élevée du secteur des composites [2]. En effet, la possibilité d'atteindre de grandes cadences de production rend ce procédé économiquement avantageux. La capacité d'utilisation de fibres naturelles en pultrusion permettrait de répondre à une demande en profilés durables. De plus, l'utilisation de matrices thermoplastiques en pultrusion est avancée comme moyen potentiel d'augmenter la vitesse du procédé, jusqu'à des vitesses de plusieurs mètres par minutes. Dans les vingt dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été menés afin d'utiliser des fibres naturelles ou des thermoplastiques, mais rares sont ceux abordant la pultrusion des deux matériaux conjointement. Dans la littérature étudiée, une minorité des articles traitant de la pultrusion de fibres naturelles rapporte l'utilisation de thermoplastique. Pourtant, les thermoplastiques présentent des avantages mécaniques et de durabilité qui s'additionnent à ceux des fibres naturelles. Malheureusement, c'est également le cas des problématiques reliés à leur viscosité en fabrication, qui rentrent en conflit avec les limites des fibres naturelles en pultrusion. C'est dans ce contexte d'avantages additionnels verrouillés par de nombreux obstacles que ce projet de recherche trouve son utilité.

1.2 Définition de la problématique

Les obstacles de pultrusion principaux relatifs aux renforts sont la faible résistance en tension des fils de fibres naturelles et la faible température de dégradation des fibres naturelles. Les obstacles de pultrusion principaux relatifs aux matrices thermoplastiques sont liés à leur viscosité élevée qui entraîne: 1) des difficultés d'imprégnations 2) des forces de traction élevées, rentrant en conflit avec les limites des fils de fibres naturelles. Ces obstacles, résumés schématiquement en Figure

1.2, réduisent considérablement la fenêtre de choix des couples fibres/matrices, ainsi que celle des paramètres du procédé (profil de température, vitesse). Des résultats de travaux précédents et de l'analyse physique du problème, il ressort qu'il est nécessaire de trouver un moyen d'améliorer la qualité d'imprégnation des NFRTp pultrudés, par un autre biais que des variations de la température ou de vitesse du procédé.

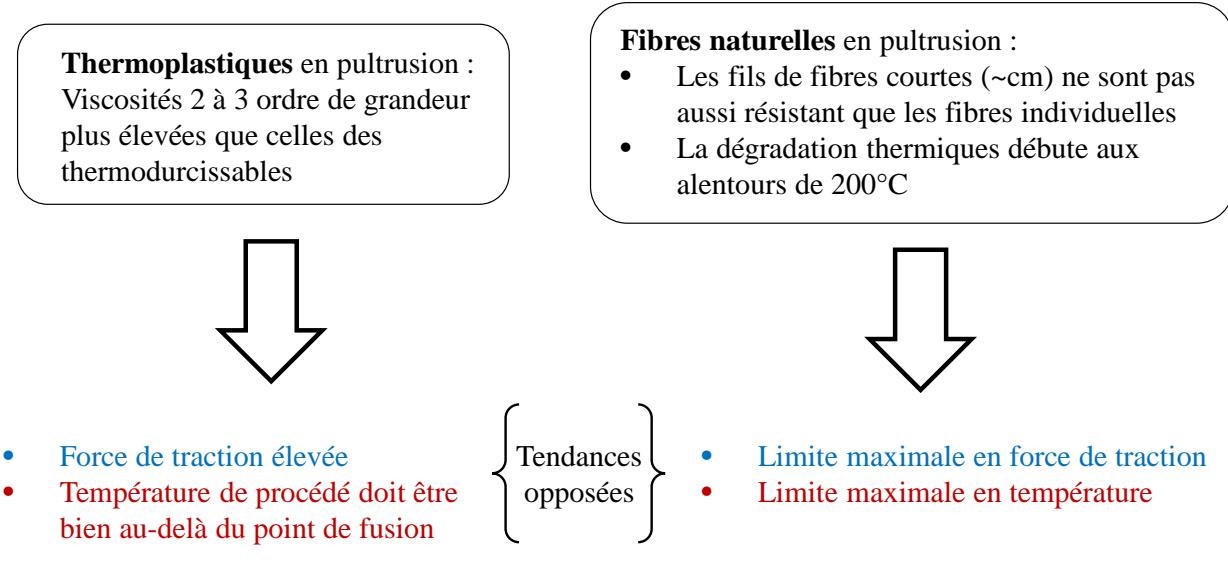


Figure 1.2 : Représentation schématique des défis liés à l'utilisation conjointe de fibres naturelles et matrices thermoplastiques en pultrusion

1.3 Solutions étudiées

Face aux limites d'efforts et de température énoncées ci-dessus, deux solutions relatives à la conception d'un système de pultrusion sont avancées. Premièrement, l'utilisation de plusieurs filières de pultrusion de dimensions décroissantes est proposée. Le but de ce concept est de diviser l'imprégnation du composite en plusieurs sous-étapes. Cette approche est basée sur l'hypothèse qu'il est possible d'obtenir un meilleur niveau d'imprégnation à température et vitesse identiques, en multipliant les zones d'imprégnation. Deuxièmement, l'utilisation d'un module sous vide dans lequel le composite transiterait durant le procédé d'imprégnation est avancée. Cette proposition est basée sur l'hypothèse qu'une partie du taux de porosité observés dans les profilés peut être dû à de l'air resté emprisonné dans le composite durant sa fabrication. Extrayant l'air du composite en cours d'imprégnation, la zone sous vide agirait alors de la même manière que dans d'autres procédés tels que l'infusion par le vide. Enfin, le couple lin/acide poly-lactique (lin/PLA) a été

choisi comme étant le plus adapté pour ce projet. Les justifications de ces hypothèses et choix sont apportées dans le chapitre suivant.

Il est intéressant de noter qu'une partie des développements présentés dans l'étude ne sont pas spécifiques à la pultrusion de NFRTp, et peuvent être pertinents pour la pultrusion de composites à matrices thermoplastiques en général.

1.4 Organisation du mémoire

- Chapitre 2 : une revue critique de la littérature justifiant l'intérêt pour la problématique énoncée, le choix des matériaux sélectionnés ainsi que les approches étudiées, et apportant la perspective nécessaire à la compréhension des résultats de l'étude.
- Chapitre 3 : l'exposition des expériences pertinentes et des résultats détaillés de l'étude, rapportés dans un article soumis à la revue Composite Science & Technology en août 2016.
- Chapitre 4 : une discussion générale incorporant des résultats non mentionnés dans l'article, ainsi qu'une critique de l'étude, et l'identification de pistes d'améliorations.
- Chapitre 5 : les conclusions du projet et recommandations relatives à de potentielles poursuites de l'étude.

Ce projet a nécessité la mise en place d'une ligne de pultrusion adaptée ainsi que l'aménagement du laboratoire dans lequel celle-ci a été installée. Ce travail technique a nécessité 12 des 20 mois du projet de maîtrise, et des modifications mineures ont également été apportées au système après sa mise en service. Ce travail important a été réalisé en collaboration avec d'autres étudiants. Un résumé de la mise en place du laboratoire et du système de pultrusion est fourni en annexe Annexe A, incluant le détail du travail fourni par l'auteur.

L'annexe Annexe C détaille le fonctionnement du fichier d'analyse des données brutes de pultrusion à titre informatif, ou en vue d'une réutilisation dans une poursuite de l'étude. L'annexe 0 présente un exemple de plan du système de pultrusion. L'annexe Annexe E présente la procédure ACFSTS-008 de préparation des échantillons pultrudés pour test de cisaillement plan.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente les justifications des matériaux choisis et des solutions technologiques avancées pour répondre à la problématique. Celles-ci sont basés sur une revue de la littérature concernant l'utilisation des fibres naturelles dans les composites, les types de matrices utilisés, l'état de l'art en pultrusion de thermoplastiques, et les précédents travaux abordant la pultrusion de NFRTp.

Clarifications lexicales relatives aux biocomposites :

Il est à noter qu'il existe une confusion possible lors de l'utilisation du mot biocomposite, car le terme anglais « *biocomposites* » est aussi bien utilisé dans le cas de matériaux structuraux durables (c.-à-d. à faible impact environnemental et d'origines renouvelables) que dans le cas de matériaux à usage médical, en regard de leurs compatibilités avec des tissus vivants. Par exemple, du titane enrichi en couches de nanotubes TiO₂ est qualifié de « *biocomposite* » [3].

D'autre part, d'après la littérature étudiée dans le domaine concerné par ce projet de recherche, un matériau est qualifié de « *biocomposite* » (au sens durable) si les renforts sont basés sur des fibres naturelles et/ou si les matrices utilisées sont d'origines végétales, ou animales. Le terme de biocomposite ne permet donc pas de distinguer la proportion des matériaux durables dans la combinaison finale. Bien que moins souvent utilisé, le terme anglais « *ecocomposite* » est également trouvé dans la littérature. Afin de clarifier la sémantique, dans les parties francophones de ce mémoire :

- « *biocomposite* » est utilisé pour parler de matériaux dont tout ou partie des composants sont durables.
- « *éco-composite* » est utilisé pour parler d'une sous-classe de biocomposites, dont tous les composants sont biodégradables et d'origine végétale ou animale.

2.1 Fibres naturelles

2.1.1 Origines et propriétés des fibres végétales

Les fibres naturelles peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale. Cette revue de littérature se focalise sur les fibres végétales, en raison de leur présence majoritaire dans les composites. Ces dernières proviennent de sources diverses telles que les fruits, graines, tiges ou feuilles d'une

plante. Certaines de ces plantes, comme le bambou, peuvent posséder des milliers d'espèces différentes. Une majorité des régions de la planète possèdent des fibres végétales adaptées à leurs climats, ce qui confère aux fibres végétales une grande disponibilité sur la majorité des territoires. Les fibres végétales peuvent être primaires, c.-à-d. pour lesquelles la plante est cultivée (telle que la jute, le chanvre, le kénaf ou le sisal), ou secondaire, c.-à-d. des co-produits de l'exploitation de la plante (telles que le palmier à huile, l'ananas ou la noix de coco). Les trois composants principaux des fibres végétales sont la cellulose (25% à 90% de la masse, formant les parois cellulaires), l'hémicellulose (de 0 à 40% de la masse) et la lignine (de 1% à 30% de la masse) [4]. Un faible taux de lignine entraîne une haute température de dégradation [4, 5]. La structure des fibres végétales est schématisée à la Figure 2.1. Elle peut être assimilée à celle d'une matrice d'hémicellulose et lignine (molécules complexes représentées en bleu) renforcée par des fibrilles de cellulose [6]. L'angle micro-fibrillaire est également un paramètre déterminant les propriétés de la fibre : à pourcentage de cellulose constant, un angle faible correspond à une rigidité élevée tandis qu'un angle élevé correspond à une déformation à la rupture élevée [6].

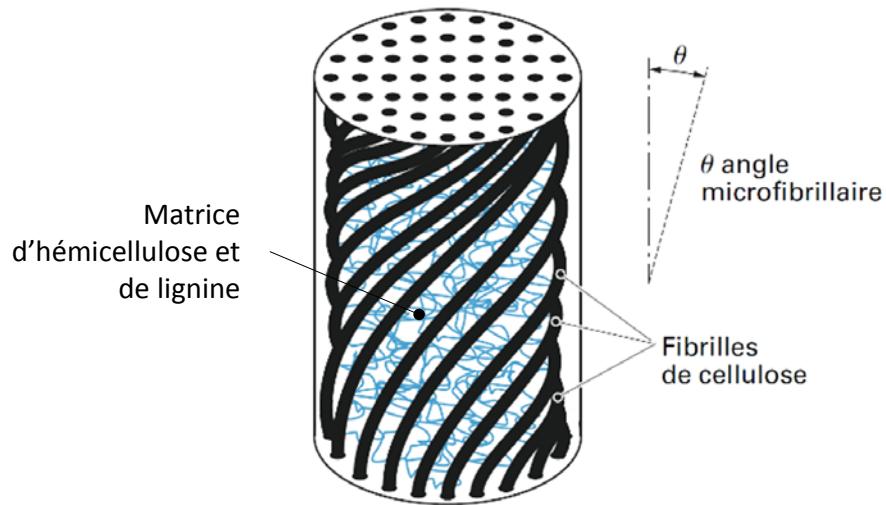


Figure 2.1 : Schéma de la microstructure d'une fibre végétale individuelle [6] ; la matrice composée de molécules complexes d'hémicellulose et de lignine est représentée en bleu clair

Les fibres naturelles ont fait l'objet d'une attention croissante de la part du monde des composites dans les deux dernières décennies. En plus de leurs bénéfices environnementaux, elles présentent des avantages économiques et structurels. Faruk et al. (2012) [7] ainsi qu'Ahmad et al. (2015) [4]

ont étudiés un grand nombre de fibres, et ont fait état de leurs propriétés, avantages, inconvénients, ainsi que de leur place actuelle dans l'industrie. Certaines fibres végétales comme le lin possèdent un lumen, volume creux et allongé de faible taille situé au centre d'une fibre élémentaire. La présence de celui-ci confère une haute capacité d'absorption des vibrations. Les masses volumiques des fibres résistantes les plus usuelles (lin, chanvre, jute, kénaf) sont comprises entre 1.1 et 1.5 g/cm³. Ceci leur confère des propriétés mécaniques spécifiques rivalisant avec la fibre de verre, pour un prix plus faible.

Parmi les inconvénients majeurs des fibres végétales on peut nommer leurs basses températures de dégradation, ainsi que la variabilité du prix et des propriétés mécaniques en fonction des saisons. Cependant, il a été montré que la variabilité élevée des propriétés mécaniques des fibres individuelles n'implique pas nécessairement une variabilité élevée dans les propriétés mécaniques d'un laminé fabriqué avec celles-ci [8]. Il faut également mentionner la nécessité d'adapter et repenser des pratiques d'ingénierie bien établies dans le cadre de fibres synthétiques. Les fibres végétales sont aujourd'hui beaucoup utilisées dans l'industrie automobile, avec un taux de croissance annuel estimé de 20% [4]. Elles sont présentes dans des pièces telles que les portes, ou panneaux intérieurs.

2.1.2 Fibre de lin

Les résistances en traction les plus élevées sont atteintes par le lin : 800-1500 MPa. La partie du lin utilisée dans les composites vient d'une région périphérique de la tige. De cette zone il est possible d'extraire des agglomérats de fibres techniques, de plusieurs dizaines de centimètres de longs et d'une taille de l'ordre du millimètre. Les fibres techniques sont plus courtes, de l'ordre du centimètre, est d'un diamètre de 100 µm. La microstructure des fibres techniques de lin est détaillée en Figure 2.2. Celles-ci sont composées à leurs tours d'un agglomérat de fibres individuelles dites élémentaires, dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 20 µm. Enfin, les fibres élémentaires sont composées de mesofibrilles, elles-mêmes composés de microfibrilles, de 1 à 4 nm de diamètre.

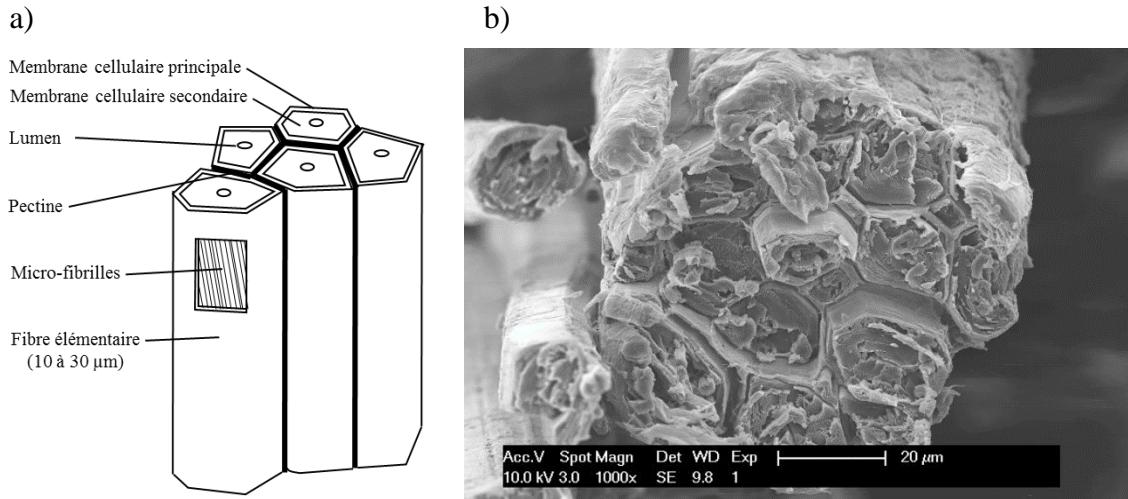


Figure 2.2 : a) Microstructure d'une fibre technique de lin (inspiré de [9]) ; b) Faciès de rupture d'une fibre technique de lin prise au MEB [10] ; les différentes fibres élémentaires y sont visibles

Il est à noter que les propriétés élevées du lin en traction sont hautement sensibles aux conditions de pousses (climat, composition du sol et les variations que l'on peut y associer). De plus, plusieurs travaux ont soulignés qu'il est difficile d'obtenir expérimentalement des données précises sur les résistances en tractions des fibres, du fait de leurs faibles dimensions, de leurs sections dont la taille est variable et dont la forme peut être complexe, ainsi que de leur structure composite [9, 11]. Il faut également prendre en compte la détérioration induite par les étapes de récolte et de transformation de la plante, avant d'obtenir sa forme utilisable dans un composite.

A cet égard, Madsen et al. [12] ont observés des zones de dislocations (*kink bands*) sur les fibres élémentaires comprises dans un composite; leurs observations sont présentées en Figure 2.3. Il est avancé que ces défauts peuvent apparaître durant les étapes de récolte et production de la fibre de lin, en raison d'efforts de compression locaux. Pour toutes ces raisons, il est raisonnable de retenir que des résistances de l'ordre de 500 à 1000 MPa au maximum peuvent être prises en compte pour l'utilisation du lin. Ces valeurs sont cohérentes avec celles des tests effectués sur des fibres telles que fournies par le fabricant [10].

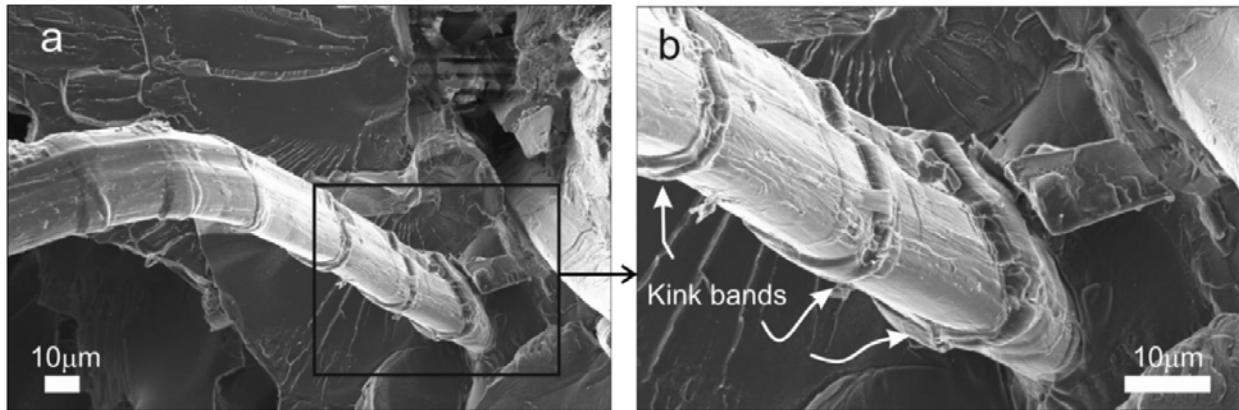


Figure 2.3 : Image au MEB d'une fibre élémentaire de lin extraite d'une matrice époxy ; les zones de déformation locale, ou *kink bands*, sont réparties régulièrement le long de la fibre [12]

En plus de ses propriétés mécaniques élevées, le lin possède le plus faible pourcentage de lignine des fibres usuelles, donc une plus grande résistance à la dégradation thermique. Il a été déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA) que la dégradation du lin débute pour des températures avoisinant 200°C [13, 14]. C'est également une des plus anciennes fibres cultivées (notamment en Europe) ce qui lui confère une grande disponibilité. Pour toutes ces raisons, le lin a été choisi comme fibre végétale de renfort dans cette étude.

2.2 Matrices des matériaux composites

La majorité des polymères utilisés comme matrice dans la fabrication de pièces composites peuvent être séparés en deux catégories : thermodurcissable et thermoplastique.

2.2.1 Matrices thermodurcissables

La polymérisation des thermodurcissables est une réaction irréversible créant une structure tridimensionnelle stable qui fournit au matériau sa résistance chimique et sa rigidité. En pultrusion, la réaction doit être accélérée pour obtenir les cadences usuelles de 1 m/min, et les précurseurs sont chauffés par le système. Ces matériaux représentent la majorité des matrices utilisées en raison de la facilité à les transformer et les mettre en forme, notamment due à de faibles viscosités. Cependant, les thermodurcissables nécessitent des conditions particulières de stockage, peuvent émettre des substances toxiques lors de leur transformation, et ne sont pas recyclables.

2.2.2 Matrices thermoplastiques

Les thermoplastiques peuvent être transformés de manière réversible : ramollie et/ou fondus en chauffant, et durcis en refroidissant. Les thermoplastiques possèdent globalement de meilleures ténacités et résistances chimiques que les thermodurcissables [15]. La réversibilité des transformations confère aux thermoplastiques la capacité d'être mise en forme de nombreuses fois, d'être soudé, et d'être séparé des renforts puis recyclé en fin de vie. La mise en forme n'implique pas de dégagement toxique, et ils peuvent être stockés pour de longue durée en conservant des propriétés stables. Cependant, les viscosités élevées des thermoplastiques entravent leur écoulement dans les renforts lors de l'imprégnation, ce qui complique leur mise en œuvre en fabrication. La gamme de leurs propriétés est grande. En conséquence, bien qu'il soit difficile de distinguer rigoureusement deux types, les thermoplastiques sont communément répartis en deux catégories : amorphes ou semi-cristallins [16].

2.2.2.1 Thermoplastique amorphe

Les thermoplastiques amorphes ne présentent pas d'organisation ordonnée des chaînes moléculaires et passent progressivement de l'état solide à un état viscoélastique lors d'une élévation de la température. Ce changement de propriétés en fonction de la température n'est pas linéaire, et s'accélère au passage de la température de transition vitreuse (T_g) au-delà de laquelle le matériau perd beaucoup de sa rigidité car les chaînes moléculaires peuvent glisser les unes par rapport aux autres lorsqu'une force est appliquée.

2.2.2.2 Thermoplastique semi-cristallins

Les chaînes moléculaires des thermoplastiques semi-cristallins peuvent s'organiser de façon ordonnée lors du refroidissement pour former des cristaux. Ces cristaux sont distribués dans un réseau de chaînes moléculaires amorphes. Il est impossible d'obtenir un thermoplastique 100% cristallin. En revanche, le taux de cristallinité dépend fortement des conditions de refroidissement; plus ce dernier est élevé, plus les caractéristiques mécaniques sont élevées. En conséquence, les thermoplastiques semi-cristallins possèdent une température de transition vitreuse T_g caractérisant le changement de propriétés de la partie amorphe, ainsi qu'une température de fusion T_m (supérieure à T_g) caractérisant la fusion des cristaux. Les thermoplastiques semi-cristallins sont mis en forme à des températures supérieures à T_m .

Le PLA est un thermoplastique semi-cristallin dont plusieurs variétés moléculaires existent, qui peuvent être obtenues à partir de produits agricoles (e.g. amidon de maïs, canne à sucre). Van de Velde et Kiekens ont avancé le PLA comme biopolymère thermoplastique le plus adapté à la fabrication de composites renforcés par du lin [17]. Ceci est basé sur ses atouts environnementaux, ses bonnes propriétés mécaniques, ainsi que sa température de fusion T_m (de 160 à 185°C dépendamment du type de PLA) permettant une stabilité thermique des pièces finales et l'utilisation de lin sans le dégrader. C'est pourquoi le PLA a été choisi comme matrice pour ce projet de maîtrise.

Dans le cas des matériaux composites, la présence de renfort favorise la cristallisation et augmente le taux de cristallinité. Par exemple, en utilisant de la poudre de bois, Mathew et al. [18] ont atteint un taux de cristallinité de 45%, là où le PLA seul atteignait 19.2% dans les mêmes conditions.

2.3 Pultrusion

La pultrusion est un procédé continu de fabrication de poutres composites axialement renforcées. Le principe général, présenté à la Figure 1.1, consiste dans le passage d'un mélange de fibres de renforts et de matrice à travers un ensemble de filière où le matériau est consolidé. Comme montré à la Figure 2.4, elle permet de produire des profilés de géométries variées.

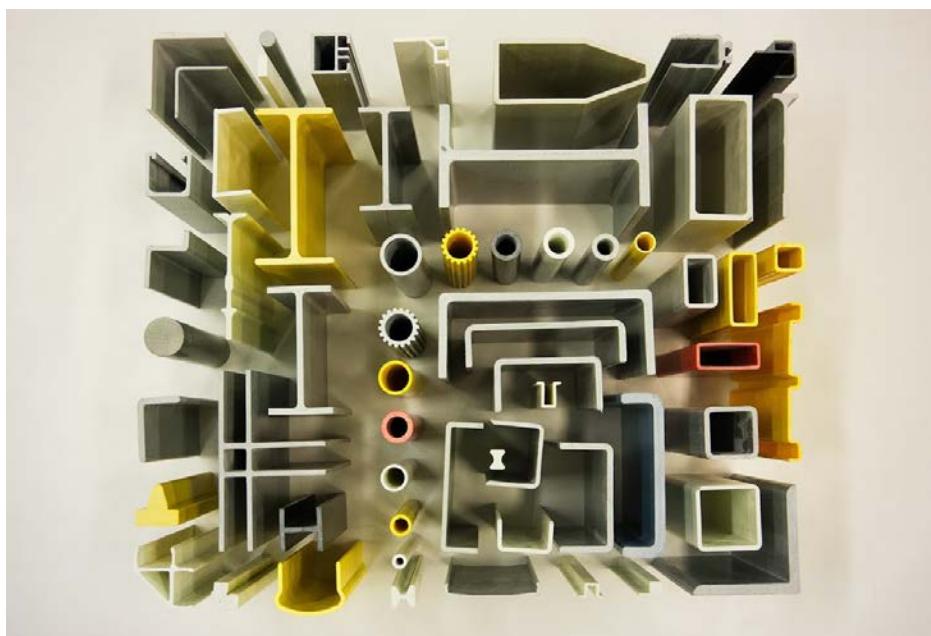


Figure 2.4 : Exemples de profilés obtenus en pultrusion [19]

La pultrusion de thermodurcissable et de thermoplastique nécessite des équipements différents, en raison des différents états physiques de ces matrices à température ambiante.

2.3.1 Pultrusion de thermodurcissables

Dans le cas des thermodurcissables, le toron de fibres est souvent recouvert par un mat de fibres afin d'améliorer le fini de surface et la résistance transverse, puis plongé dans un bain de matrice avant de pénétrer la filière de pultrusion ; ce système est présenté en Figure 2.5. La filière est une section chauffée constante possédant la géométrie finale, dans laquelle la polymérisation de la matrice s'effectue. Le matériau est acheminé à l'aide d'un système de traction placé en fin de ligne, utilisant des roues, des chenilles ou une paire de mords mobiles coordonnés. La pultrusion de thermodurcissable obtient aisément de bons niveaux d'imprégnations et de qualité des pièces possédant des taux volumiques de renforts élevés. Ce type de pultrusion est majoritaire dans l'industrie actuelle.

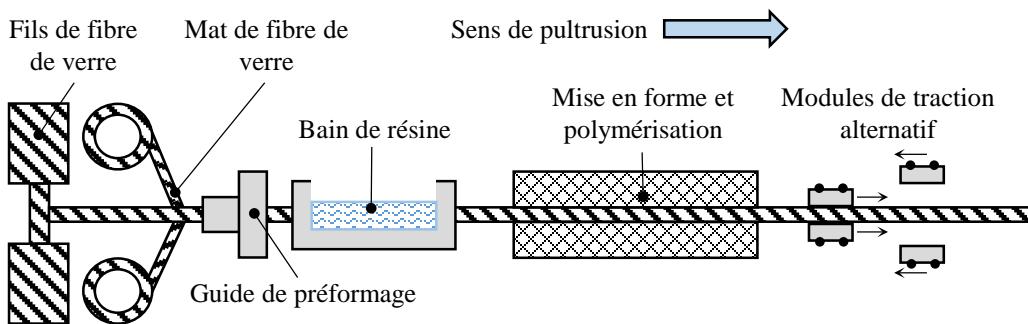


Figure 2.5 : Système de pultrusion thermodurcissable (inspiré de [20])

2.3.2 Pultrusion de thermoplastiques

2.3.2.1 Principe et fonctionnement

Dans le cas des matrices thermoplastiques, celles-ci sont solides à température ambiante et peuvent être ajoutées de différentes manières. Différents types de précurseurs (assemblages des renforts et de la matrice) existent et sont présentés à la Figure 2.6. La matrice peut être sous forme de fibres mélangées avec les fibres de renforts, de fils parallèles aux fils de renforts, de poudre distribuée sur les fibres de renforts, ou encore dans une bande pré-consolidée. Il est également possible d'ajouter un thermoplastique en fondant des granulés de celui-ci puis en l'injectant directement dans les filières d'imprégnation. La pultrusion de thermoplastique est présentée en Figure 2.7. Les

précurseurs sont progressivement guidés vers une filière chauffée conique de section décroissante, générant alors une pression d'imprégnation qui entraîne l'écoulement de la matrice dans le réseau de fibres. L'extrémité de cette filière donne au composite ses dimensions nominales. Enfin, en vue d'éviter la déconsolidation de la poutre, le composite est refroidi à l'air, ou par contact dans une filière de refroidissement. Cette étape permet également de maîtriser le processus de cristallisation de la matrice qui est déterminant pour les propriétés mécaniques.

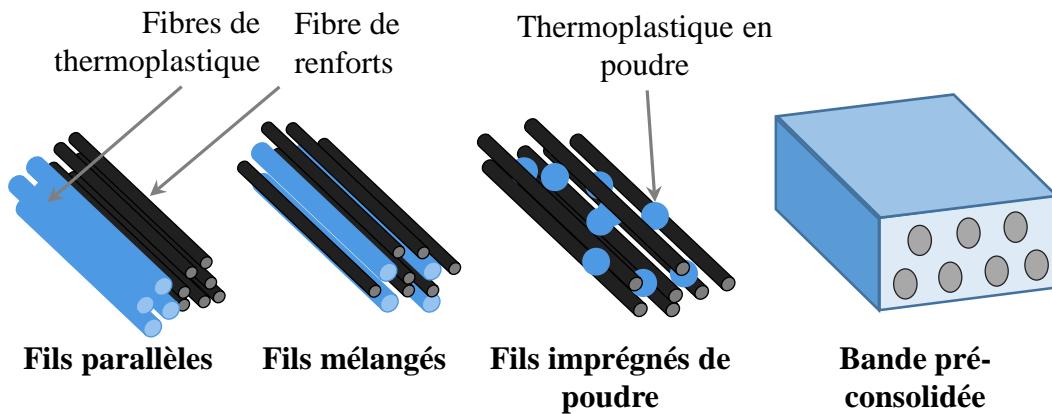


Figure 2.6 : Différents types de mélanges permettant d'obtenir des précurseurs pour la pultrusion de thermoplastique

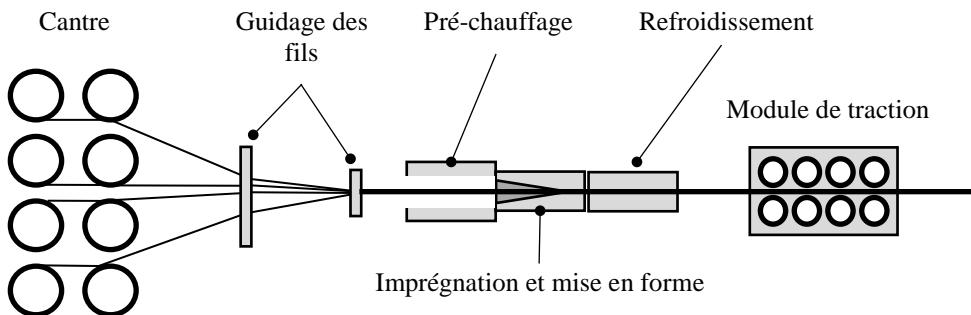


Figure 2.7 : Système de pultrusion thermoplastique conventionnel

Le taux de sur-remplissage de la filière conique d'imprégnation est critique pour la génération d'une pression d'imprégnation [21]. Ce dernier doit nécessairement être supérieur à 100% pour obtenir imprégnation complète. Peu d'études rapportent des données quantitatives relatives au sur-remplissage utilisé. Memon et Nakai [22] ont pultrudé des préformes tressés de lin/PLA pour des taux de sur-remplissage de 101 à 120% et corrèle une amélioration des performances mécaniques

mesurées à l'augmentation du sur-remplissage. Ce dernier a également été identifié comme facteur important dans la relation entre vitesse de pultrusion et effort généré [23]; l'avantage d'un sur-remplissage élevé est donc limité par une hausse significative des efforts de traction. Le taux de sur-remplissage optimal est donc dépendant du système de pultrusion, des matériaux pultrudés, ainsi que des vitesses et températures utilisées.

2.3.2.2 Avantages et applications

Tomlimson et Holland [15] ont fait l'inventaire des avantages majeurs apportés par la pultrusion de thermoplastiques. Les changements d'états de la matrice étant uniquement liés à la température, il n'y a pas de cinétique de réaction comme en pultrusion de thermodurcissable, de sorte que la vitesse maximale de pultrusion dépend d'autres facteurs. Les limites devenant la tenue en tension des renforts et la capacité de chauffage de l'appareillage, une augmentation théorique de vitesse de 1 à 10 m/min est avancée. Cette vitesse a été atteinte par la suite [24]. De plus, la réversibilité du changement d'état permet au composite pultrudé de servir de préforme.

Récemment, le constructeur automobile BMW a inclus dans une même chaîne automatisée la pultrusion de cylindres creux et leur transformation subséquente. En particulier, les cylindres pultrudés sont ensuite thermoformés pour obtenir un méplat central, puis ils sont percés et des composants fonctionnels sont ajoutés [25]. Bien que présentant des défauts de formage sur les produits semi-finis (déplacement et ondulation des fibres, accumulation locale de matrice ou délamination), cette approche est prometteuse en termes d'automatisation de la fabrication. Une approche moins sensible aux défauts consiste à utiliser des poutres pultrudées comme renforts locaux aux endroits critiques dans une pièce complexe reprenant des efforts multiaxiaux. Un tel exemple issu d'une autre pièce automobile est présenté en Figure 2.8. Les poutres pultrudées sont thermoformées, puis placées aux endroits appropriés dans le moule d'injection d'une pièce thermoplastique complexe, afin d'effectuer des renforcements locaux.

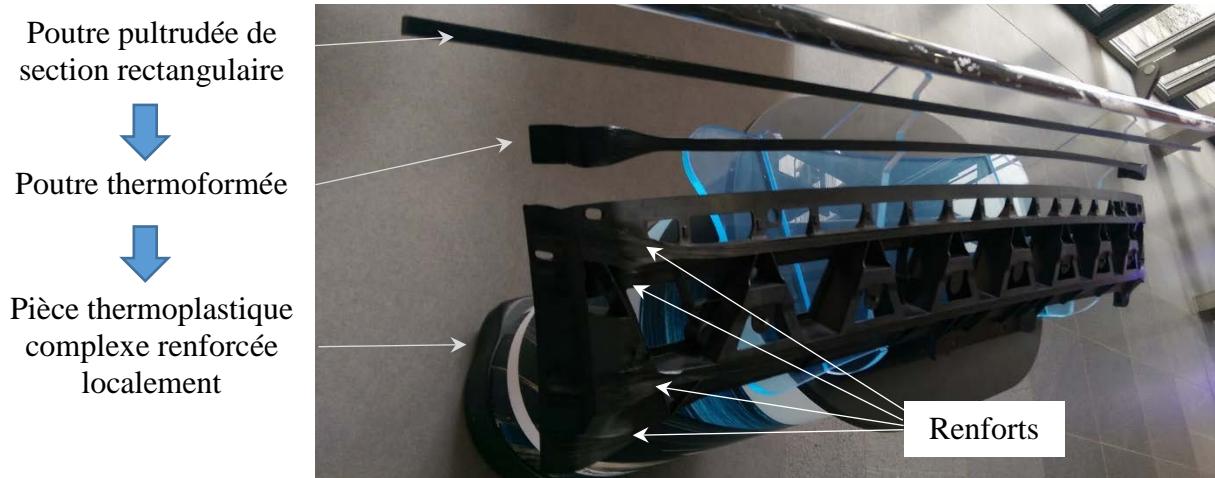


Figure 2.8 : Exemple d'application de pultrusion thermoplastique en automobile : le renforcement local de pièces thermoplastiques complexes ; la partie supérieure du squelette d'un habitacle de voiture est visible ; photo prise par l'auteur durant l'ECCM 17 (Juin 2016, Munich, Allemagne),

fabriquant : ProfileComp GmbH

La possibilité de refondre les thermoplastiques permet également de les recycler. Les pièces peuvent être réduites en morceaux par déchiquetage mécanique, ces derniers étant réutilisés pour faire de nouvelles pièces renforcées par des fibres courtes. Cependant, la résistance mécanique des thermoplastiques impose l'utilisation d'unité de déchiquetage robuste. D'autre méthode comme la fragmentation électrodynamique permette de s'affranchir de cette contrainte. Dans ce procédé, une pièce composite est réduite en fragments de faible taille à l'aide d'une succession d'impulsions électriques à haut voltage [26].

Un obstacle à la croissance de la pultrusion thermoplastique est l'obtention d'une imprégnation satisfaisante à hautes vitesses. En effet, bien que des applications soient développées, les exemples mentionnés ci-dessus peuvent utiliser des préformes pultrudés dont le taux de porosité est plus élevé que celui attendu pour une pièce finale, car celui-ci est réduit durant la mise en forme finale (e.g. thermoformage, moulage par injection). Ils existent également d'autres obstacles d'ordre fonctionnels et économiques : les matrices thermoplastiques présentant des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes, comme le PEEK, sont peu nombreuses et chères.

2.3.2.3 Imprégnation et écoulements

Il existe plusieurs obstacles à l'obtention d'une imprégnation satisfaisante pour un composite thermoplastique.

Premièrement, la viscosité élevée de la résine peut mener à un écoulement incomplet de celle-ci dans le réseau de fibres, ce qui est une source majeure de porosité. Cet obstacle peut être surmonté en utilisant des résines de faible viscosité nécessitant un appareillage d'injection de celle-ci dans la filière de pultrusion. Une autre alternative consiste à injecter dans la filière des monomères thermoplastiques qui sont polymérisés pour former la matrice thermoplastique [27]. Cette alternative est appelée pultrusion par injection (*Injection Pultrusion*) [28-30]. Il est également possible de minimiser la distance moyenne à franchir par la résine en utilisant des précurseurs adaptés tels que montrés à la Figure 2.6.

Deuxièmement, la présence de gaz résiduels ou émis peut entraîner la présence de cavités. Ceci peut arriver pour plusieurs raisons :

- La présence d'air piégé dans le réseau de fibres au cours de l'imprégnation. Ceci peut se produire en pultrusion si de l'air présent entre les fibres de renforts ne peut pas être évacué vers l'amont lors de l'étape d'imprégnation dans les filières coniques.
- La présence d'eau dans les fibres ou la résine, qui s'évapore lors de la mise en forme. Cette source est ici pertinente en raison de la présence d'eau dans les fibres végétales (1.2% à 8% de la masse pour le lin, en fonction des conditions ambiantes [4])
- La présence de gaz lié à la dégradation des fibres ou de la résine. Dans le cas de cette étude, cette source peut être pertinente en raison de la dégradation thermique des fibres végétales dont une partie peut être volatilisée [31].

Au début des années 2000, Kim et al. [32] ont modélisé la pultrusion de thermoplastique en fibres mélangés. Deux types d'écoulement de matrice furent identifiés : 1) un écoulement macroscopique contraire au sens de pultrusion entre les torons de fibres de renforts, et 2) un écoulement microscopique à l'intérieur de ces torons. Ces écoulements sont schématisés en Figure 2.9. L'écoulement macroscopique est parallèle aux fibres, et génère une pression d'imprégnation qui est calculée par un premier modèle. Cette pression est ensuite utilisée dans un second modèle d'écoulement microscopique : ce dernier est transverse par rapport aux fibres, et sa modélisation permet d'évaluer la position du front de matrice, et donc le degré d'imprégnation et le taux de porosité de la pièce.

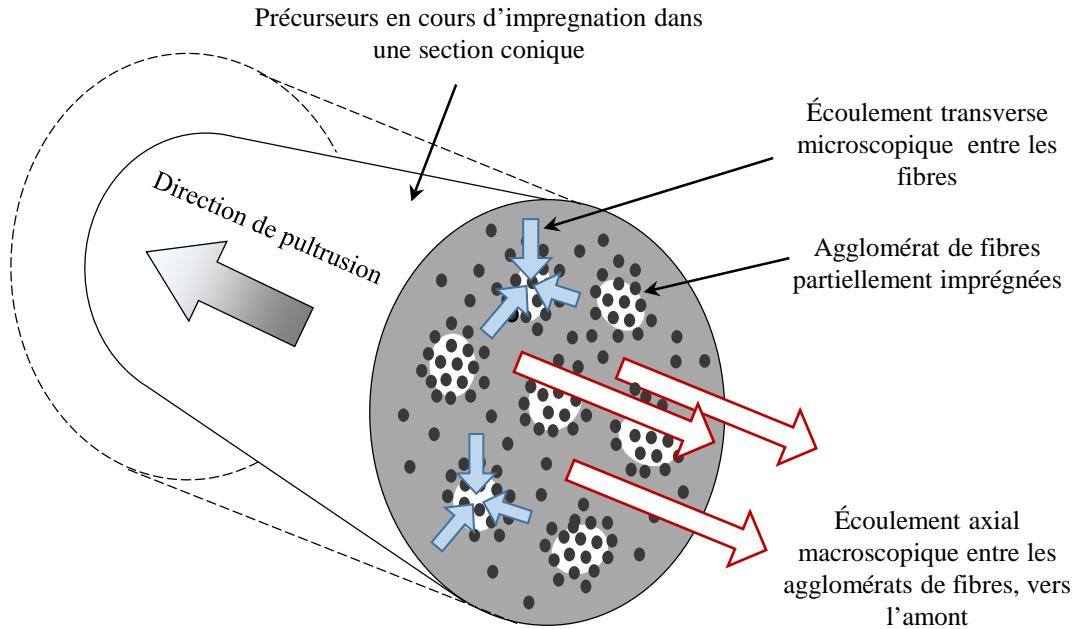


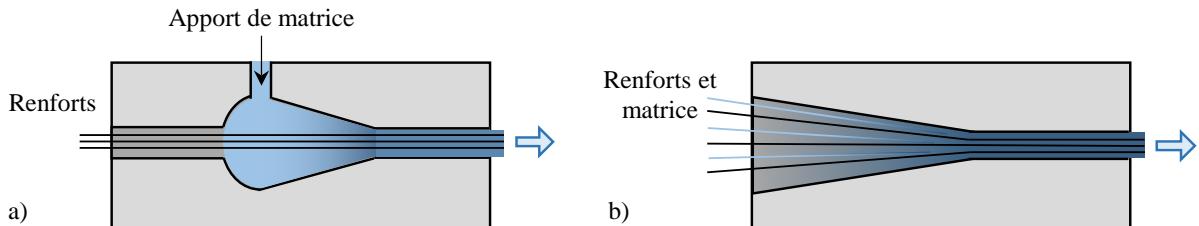
Figure 2.9 : Écoulements microscopiques et macroscopiques en pultrusion de fils mélangés ou fils parallèles

Les auteurs ont identifié la taille des agglomérats de fibre et la géométrie des sections coniques comme facteurs majeurs d'influence sur l'imprégnation. En particulier, une zone plus longue avec un angle plus faible produisait une meilleure imprégnation. Cependant, les auteurs limitent cette approche de conception par le fait qu'elle augmente grandement les forces de traction dans le procédé. Une approche similaire a été reprise par Babeau et al. [27] pour la pultrusion de matériaux tissés, afin d'étudier l'influence de la viscosité de la matrice, de l'angle d'entrée de filière, de la longueur de la filière, et de la vitesse. Leur analyse suggère que la vitesse n'a pas d'influence sur le degré d'imprégnation des pièces, en raison d'un équilibre entre augmentation de la pression et diminution du temps durant lequel la pression est appliquée. Cependant, les auteurs indiquent que leur modèle ne prend pas en compte le processus de compaction locale des fibres lorsque les efforts de tension augmentent à haute vitesse, pour les cas où le taux de fibre est inférieur au taux de fibre maximal possible dans la section. Ceci réduit alors la perméabilité du milieu et entrave l'imprégnation. Ils concluent là encore, *via* l'étude de l'angle et de la longueur des filières coniques, que la géométrie de ces derniers a une influence majeure sur l'imprégnation.

Ces modélisations soulignent l'importance de la géométrie des sections d'imprégnation pour l'imprégnation, et le besoin de trouver une approche de conception du système viable à grande vitesse.

2.3.2.4 Type de filières

Comme mentionné en Section 2.3.2.1, la matrice peut faire partie des précurseurs ou peut être ajoutée durant le procédé, par injection directe dans la filière d'imprégnation. Ces deux solutions nécessitent une section conique pour générer la pression d'imprégnation. Cependant, les deux géométries de filières sont différentes. Les deux types principaux sont détaillés en Figure 2.10. En pultrusion par injection (Figure 2.10a), la filière possède une cavité centrale conçue pour éviter l'écoulement de résine vers l'amont [27-30].



Cette revue de littérature se focalise sur la pultrusion de précurseurs contenant la matrice. Parmi les études de ce type recensées, la majorité utilise une seule filière d'imprégnation conique (telle qu'en Figure 2.10b), suivie d'une filière de refroidissement [20, 21, 23, 32-44]. Miller et al. [24] ont utilisé un module de pré-imprégnation dans lequel les torons de précurseurs sont en contact avec plusieurs cylindres chauffés. Ils ont également intercalé plusieurs plaques de fromage entre la filière d'imprégnation et celle de refroidissement. Grâce à ce système, ils ont atteint une vitesse de 10 m/min en observant une diminution des propriétés en flexion des pièces pultrudés inférieure à 20% par rapport à celles obtenues à 1m/min. Dans cette même optique, Bechtold et al. [41] ont avancé qu'une succession de plusieurs filières courtes devrait être testée pour tenter de réduire les efforts de traction. Ces résultats soulignent l'intérêt de l'approche de conception multi-filière pour la pultrusion thermoplastique.

2.4 Pultrusion de thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles

Comme il a été exposé précédemment, l'utilisation de fibres végétales ou de thermoplastiques en pultrusion présente des avantages attrayants qui peuvent se cumuler. Cependant, les défis reliés à leur utilisation se cumulent aussi et peuvent également rentrer en conflit. Le résumé des performances atteintes et des observations effectuées par les études précédentes de pultrusion de NFRTp est fournie en Table 2.1.

L'étude pionnière en pultrusion de NFRTp a été menée en 2001 par Van de Velde et Kiekens [20], utilisant du lin et du polypropylène (PP). Bien que pultrudées avec succès, les tiges cylindriques de 5 mm de diamètres obtenues possédaient une masse volumique bien plus faible que la masse volumique théorique, signe d'une mauvaise imprégnation. Conséquemment, les auteurs ont conclu que les futurs développements devraient porter sur l'amélioration de l'imprégnation.

Depuis 2001, l'essentiel des efforts relatifs à la pultrusion de fibres végétales s'est concentré sur l'utilisation de matrices thermodurcissables, mieux maîtrisée. Dans la littérature étudiée, seules trois autres études de pultrusion de NFRTp ont été recensées.

Angelov et al. [39] ont également pultrudé du lin/PP, et caractérisé les pièces obtenues en flexion et par impact. Les taux de porosités ne sont pas rapportés, mais ils associent de hautes énergies d'impacts absorbées à la présence de fibres non imprégnées et de matrice non fondu. Des pièces identiques aux profiles pultrudés ont été fabriquées en moulage par compression afin de servir de référence. Les pièces pultrudées possèdent des performances en flexion inférieures aux références. Les auteurs avancent également que l'étude de la dégradation du lin en pultrusion ainsi que son influence sur l'imprégnation serait pertinente.

Memon et Nakai [22] ont pultrudé des préformes cylindriques tressées creuses de jute/PLA, à une vitesse de 10 à 18 mm/min, avec un taux de sur-remplissage de 101%. En raison de la plus faible résistance thermique du jute ainsi que de la baisse de résistance en traction due à la géométrie du tressage, des ruptures de fil durant le procédé ont été observées. Un faible pourcentage de fibre de verre a été utilisé afin de mener la pultrusion à bien. Les pièces ont été caractérisées par microscopies optiques. Bien que les taux de porosités totaux ne soient pas rapportés, les auteurs

ont mesurés au minimum 7% de taux de porosité lié à des cavités, plus 32% de zones non imprégnées dans les torons de fibres.

Linganiso et al. [43] ont étudiés la pultrusion de profilés rectangulaires de 30*3mm en lin/PLA. Les précurseurs possédaient un taux de fibres de 40%. La fabrication s'est effectué avec des températures de chauffage allant jusqu'à 290°C et des vitesses de 400 mm/min. Cependant, des zones non imprégnées ont été observées. Les auteurs rapportent une résistance en traction maximale de 75 ± 5 MPa.

Tableau 2.1 : Travaux de pultrusion de NFRTp recensés

Auteurs	Fibre/ Matrice	Taux de fibre volumique	Taux de porosité	Remarque des auteurs	Résistance en traction
Van de Velde et Kiekens	<i>Lin/PP</i>	38%	>25%*	$\rho_{\text{composite}}$ mesurée inférieure à ρ_{matrice}	145 ± 8 MPa
Angelov et al.	<i>Lin/PP</i>	30%; 50%	N/A	Performance en flexion inférieure aux références moulées par compression.	N/A
Linganiso et al.	<i>Lin/PLA</i>	40%	N/A	Haute résistance à l'impact reliée à une imprégnation incomplète.	75 ± 5 MPa
Memon et Nakai	<i>Jute- verre/PLA</i>	32.6% (jute) + 13.7% (verre)	>7%**	Rupture en fabrication sans fibre de verre. Imprégnation incomplète des torons.	N/A

* Taux de porosité calculés à partir du taux de fibre ainsi que des masses volumiques du composites, du lin et du PP données dans l'article : $31\pm 4\%$.

** La valeur de 7% concerne la présence de cavités, mais ne prend pas en compte les zones non imprégnées entre les fibres. L'estimation du taux de porosité total est difficile en raison des présences couplées de fibres de verre et de lin dans les zones non imprégnées et du manque d'informations sur les matériaux.

Ces travaux soulignent l'attention qui doit être accordée à l'amélioration de la qualité d'imprégnation des NFRTp en pultrusion. Les résultats mitigés obtenus à divers températures et vitesses suggèrent qu'il est nécessaire de trouver d'autres moyens d'action que des variations de

température ou de vitesse du procédé. Les quatre études mentionnées utilisaient un système de pultrusion conventionnel comportant une seule filière d'imprégnation. Des résultats apportés par les modélisations du procédé exposées en Section 2.3.2.3, des suggestions de Bechtold et al. [41], des résultats obtenus par Miller et al. [24] ainsi que des constats ci-dessus, il est possible de dégager que des modifications significatives des filières de pultrusion sont une direction privilégiée pour l'amélioration de l'imprégnation. C'est pourquoi les solutions étudiées dans ce projet portent sur un changement dans le nombre de filière et leur configuration, ainsi que sur l'ajout d'un module de vide afin de pouvoir faire varier un nouveau paramètre durant l'imprégnation : la pression dans l'environnement du procédé.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : MULTI-DIE VACUUM ASSISTED PULTRUSION OF FLAX/PLA THERMOPLASTIC BIOMATERIAL

A. OSWALD, F. LAPERRIÈRE LAPOINTE, L. LABERGE LEBEL

Soumis le 25 août 2016 au journal *Composite Science and Technology*

3.1 Abstract

Composite materials made of flax natural fibres and polylactic-acid biodegradable polymer display high specific mechanical properties and are a sustainable alternative to traditional composites. Their combined use in pultrusion enables the production of biocomposite beams with low environmental impact at low cost. The main challenge of thermoplastic pultrusion is to obtain a high level of impregnation using a high viscosity polymer. The main challenge in the pultrusion of natural fibres is to avoid yarn breakage due to their low tensile strength and the low degradation temperature of natural fibres. This study reports the successful pultrusion of flax/PLA cylindrical rods. Two solutions to enhance impregnation were investigated using a modular pultrusion system composed of two pultrusion dies and a vacuum chamber. Using this system, PLA beams reinforced by flax fibers at a fibre volume fraction of 50% were produced with void contents around 2.5%, high shear strength and modulus, and tensile strength in the range of aluminum alloys. The use of finer flax yarns, i.e., 200 Tex instead of 1000 Tex, allowed good yarn level impregnation and evenly distributed flax fiber distribution. Flax thermal degradation was characterized to explain the void content in high temperature pultrusion. In these cases, using a vacuum chamber could reduce the void content. Being one order of magnitude lower than previous work, void contents obtained were within range of commercial applications.

3.2 Keywords

Biocomposites; Pultrusion; Flax Fibres; Thermoplastic; Impregnation

3.3 Introduction

An increasing amount of research has been conducted on the use of natural fibres as reinforcements in composite materials due to their cost effectiveness, sustainability, and good mechanical

properties associated with low densities [4, 7]. The same applies to replacement of thermoset resins by thermoplastics since they display increased recyclability, capacity to be processed multiple times, increased impact and chemical resistance, and easy storage [15, 17]. An improvement in workplace safety is also foreseeable since both natural fibres and thermoplastic resins allow safer handling and processing than their conventional counterpart. Natural fibre reinforced thermoplastics (NFRTp) offer potential for improved composite parts sustainability coupled with high mechanical performances. Current challenges facing the diffusion of NFRTp in the industry include adapting existing manufacturing processes to limits set by their physical properties, such as the thermal resistance of natural fibre or the high viscosity of thermoplastic resins. One such process is pultrusion, in which axially reinforced beams of complex cross-section shapes can be produced continuously at large scale. Its economic advantages add up to those of NFRTp. However, the pultrusion of those materials can be troublesome due to the physics of this manufacturing process. In pultrusion, yarns of reinforcement are fed from a creel into the system. While thermosets are usually added by immersing the reinforcement fibres in a resin bath, thermoplastics can be fed as yarns or injected as molten pellets. Using thermoplastic yarns lower the distance the resin has to cross to achieve impregnation. When they are used, yarns of thermoplastic polymer and reinforcement are blended in the form of dry fibrous precursors. The precursors initially enter a heating die beginning with a tapered section designed to reach appropriate impregnation pressure [37, 44]. The final section of the heating die has constant dimensions and gives the beam its nominal shape. Finally, the composite moves into a cooling die to prevent deconsolidation while crystallization occurs. Process speed and material input are controlled by a pull mechanism acting on the exiting consolidated part. High viscosity of thermoplastics is an obstacle to good impregnation quality. For a given thermoplastic resin, increasing the processing temperature can lower its viscosity. However, this conflicts with the early thermal degradation of natural fibres starting between 170°C and 200°C [45]. Furthermore, in the tapered section, backward flow of the high viscosity polymer generates high pulling forces. This is opposed to the relatively low tensile strength of yarns made of short natural fibres. Thus, while it is difficult to use either natural fibre or thermoplastic resin in pultrusion, it is even more challenging to use both. Although many types of natural fibres are reinforcements candidates, flax fibre is preferred in pultrusion for its high thermal resistance linked to a low lignin content [4]. The first attempt to pultrude NFRTp found in the literature was done in 2001 by Van de Velde and Kiekens

[20], using flax fibre and polypropylene (PP). Manufacturing was successfully conducted, but the study reported composite density lower than expected, denoting poor impregnation. They underlined that strength had to be improved by achieving better impregnation. Polylactic acid (PLA) was subsequently presented as the most suitable biodegradable polymer for flax reinforced composites [17]. This is based on its good mechanical properties, low density, a melting point high enough to fit flax fibres processing, and a glass transition temperature high enough to provide thermal stability of the parts at room temperature. Other recent studies used jute/PLA, flax/PP and flax/PLA for NFRTp pultrusion [22, 39, 43]. Although the quality of the manufactured parts improved, these studies report void contents higher than 10%, unimpregnated areas or non-molten resin. Memon and Nakai [22] reported jute yarn breakage at speed as low as 18mm/min during braid-trusion. Linganiso et al. [43] manufactured flax/PLA rectangular “sandwich” beams using die temperature up to 290°C and speed of 400 mm/min without reporting flax degradation. However, they reported insufficient bonding between fibre and resin, as well as insufficient resin penetration in some areas. Kim et al. [32] modelled the pultrusion of thermoplastics using commingled yarns and conducted the corresponding experiments. They based their model on two types of flows: macroscopic flow between yarns (inter-yarn) and microscopic flow inside yarns (intra-yarn). The inter-yarn model was used to calculate the impregnation pressure generated. This was then used as an input for the intra-yarn flow to calculate the impregnated distance and the resulting void content. They showed a correlation between an increase in the product of impregnation pressure by the time of pressure application, and an increase in the impregnation level. Their results indicate that the fibre agglomeration size had a major influence on the final degree of impregnation, and that the die geometry also affected the impregnation. Babeau et al. [27] introduced a similar model comprising both macroscale and microscale flows of the resin inside fibre yarns, for direct thermoplastic injection pultrusion of woven fibre reinforcements. Their results seem to indicate that process speed has little influence on yarn impregnation inside the processing die. However, their model did not take into account potential loss in permeability due to fibre compaction associated with increased forces at high pulling speed in the case of fibre volume content lower than the theoretical maximum. Nonetheless, they indicated that the die geometry (e.g., taper length and taper angle) was the main parameter influencing the degree of impregnation. The results of these studies underline the need for improved impregnation in NFRTp pultrusion using means other than processing temperature or processing speed variations.

This study reports flax/PLA cylindrical rod manufacturing on an innovative modular pultrusion apparatus. The precursors prepared prior to manufacturing were yarns of flax and PLA co-wound on spools. Several potential sources of loss in impregnation quality were considered: partial flow of the resin between fibres, presence of residual air, presence of gases emitted by fibre degradation, and presence of water vapor due to fibre drying. Enhancement of impregnation quality was attempted by modifying the aforementioned conventional thermoplastic pultrusion system in two ways: 1) use of two processing dies of decreasing diameter separated by a space of deconsolidated state; 2) use of a vacuum environment during the impregnation. It is based on the hypothesis that part of the remaining void content is air entrapped inside the composite during impregnation, which might be avoided by using vacuum. This is similar to other processes such as vacuum infusion, where vacuum maintained in the preform helps preventing air entrapment in the fibre network during resin injection [46, 47]. The influence of processing temperature, yarn sizes, and speed were also studied. Characterization of the resulting parts focused on impregnation quality, involving void measurements and optical microscopy. Shear strength parallel to fibres axis is linked to fibre/matrix interface quality and the presence of cavities in the composite. Consequently, shear tests were used as an additional source of information about void content. Several types of TGA were conducted on flax fibres to study its thermal degradation during pultrusion. Tensile tests were conducted to assess mechanical performance.

3.4 Experimental

3.4.1 Material

Properties of the pultruded materials are shown in Table 3.3.1. PLA (Ingeo4032D, NatureWorksLLC) was spun into yarns of 180 Tex composed of 108 trilobal filaments (Applied Polymer Innovations, Netherlands). Flax yarns fineness of 200, 400 and 1000 Tex were used (Safilin, France). It is noteworthy that flax fibres were not chemically treated prior to manufacturing. Flax density was determined by gas pycnometry, after three hours of drying at 105°C. PLA density at room temperature and at 230°C, as well as its melting temperature, can be found in the supplier's data sheet [48].

Table 3.3.1 : Flax and PLA properties

Material	Linear density (Tex)	Solid density (g/cm ³)	Melt density at 230°C (g/cm ³)	Melting temperature (°C)
Flax Roving200	200			
Flax Roving400	400	1.53	-	-
Flax Roving1000	1000			
PLA 4032D	180	1.24	1.08	155-170

3.4.2 Pultrusion precursors

Spools of precursor matching the desired fibre volume ratio and resin overfilling requirements were made. For this purpose, flax and PLA yarns were wound in parallel on each spool: for example, 1 flax yarn of 400 Tex with 3 PLA yarns of 180 Tex. In each experiment, an additional spool containing only PLA was used to fine-tune the die resin overfilling percentage. The composition of precursors for each experiment is given in Table 3.3.2. First, P400 experiments were performed using 40% fibre volume ratio due to uncertainty concerning high pulling forces at higher fibre volume ratio, and both die configurations were tested. These pultrusions were successful and fibre volume ratio was raised to 50% for P200 and P1000 experiments, using the multi-die configuration only.

Table 3.3.2 : Precursor composition

Experiments	Fibre Volume Ratio	Yarns used (flax/PLA)
P200	50%	70 / 73
P400	40%	28 / 84
P1000	50%	15 / 73

3.4.3 Pultrusion system

In the modular pultrusion system (Figure 3.1), yarns are fed into the system from a creel (not represented). The alignment of the yarns is ensured by a 25 mm internal diameter ring at the entrance of the system (not represented). The pre-heating module is a 300 mm-long cylinder opened at both ends, around which a heating tape is wound. Pre-processing, processing and cooling

dies have circular cross-sections. Dies are all mounted on two rails and are horizontally stacked. Two configurations of dies were tested. Figure 3.1b describes the single-die configuration using only the nominal processing die with a final diameter of 4.8 mm. This configuration is equivalent to a conventional hybrid yarn pultrusion system. Figure 3.1c describes the multi-die configuration using two processing dies of decreasing diameters (pre-processing die: 5.0 mm and nominal processing die: 4.8 mm) and an intercalated vacuum die. The diameter differential allows additional resin to overfill both tapered sections. The nominal processing die and pre-processing die have similar cavity geometry except for the final diameter of 5.0 mm (Figure 3.1d). The vacuum die is a 100 mm-long cavity wide enough to prevent contact with the composite. Therefore, neither friction nor consolidation pressure is applied on the composite during its passage into the vacuum die. The cooling die is a 140 mm-long cylindrical section of 4.8 mm diameter, with a filleted entrance. Speed is measured by a rotary encoder. Temperature control of the pultrusion system modules is achieved using regularly spaced thermocouples and cartridge heaters. Space inside the vacuum die is sealed using sealant tape between modules and overfilling of the tapered sections at both ends. The pulling force is acquired by load cells placed between the rails and the traction system.

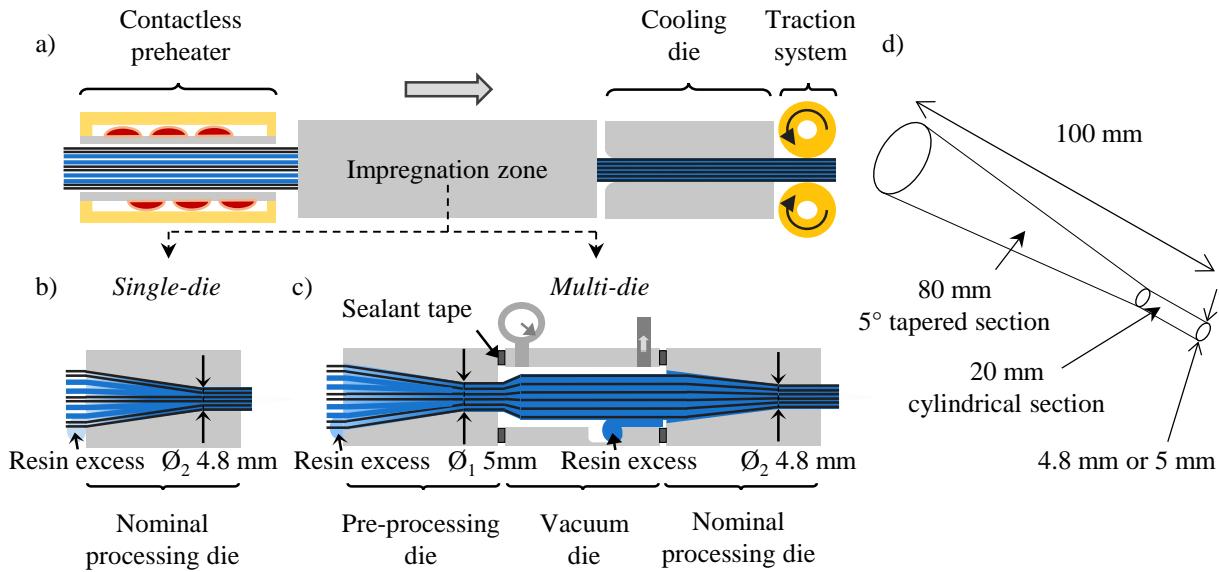


Figure 3.1 : a) Schematic diagram of the pultrusion apparatus. b) Detail of the impregnation zone in the single-die configuration. c) Detail section of the impregnation zone in the multi-die configuration. The higher cylindrical diameter of the pre-processing die allows resin overfilling of the nominal processing die. Resin accumulation creates in both pultrusion die tapers an impregnation pressure and makes the central space airtight. d) Geometric details of the processing dies cavities

3.4.4 Experiments

Dies were coated with 5 layers of sealing agent (Sealer GP, Chem-Trend LP) and 5 layers of release agent (Chemlease 70-90 EZ, Chem-Trend LP). Cylindrical rods of flax/PLA have been manufactured using parameters given in Table 3.3.3 to Table 3.3.5. Sample denominations are as follows: P[yarn fineness(Tex)]-s[pultrusion speed(mm/min)]-[processing temperature($^{\circ}$ C)]-[Vacuum (Vac) or Atmospheric Pressure (Atm)]. In Table 3.3.3, the experiments P200-s50-200-Atm, P200-s50-230-Atm and P200-s50-230-Vac were performed twice. Experiment P200-s50-200-Vac was performed three times. This experimental scope was judged sufficient to identify dominant trends in the multi-die vacuum assisted pultrusion process. Nominal processing speed was 50 mm/min but faster experiments were also performed. To bring the precursor temperature close to the melting point of PLA, pre-heating temperature was set to 145 $^{\circ}$ C. To investigate the influence of polymer viscosity and flax thermal degradation on impregnation quality, processing temperatures ranging from 200 $^{\circ}$ C to 260 $^{\circ}$ C were tested. The cooling temperature was set to 130 $^{\circ}$ C

because it minimized resin adherence to the cooling die surfaces during cool-down. The use of vacuum was studied in different situations.

Table 3.3.3 : Pultrusion parameters using 200 Tex yarns at 50% fibre volume fraction

Sample denomination	Pulling speed (mm/min)	Pre-heating temperature (°C)	Processing temperature (°C)	Cooling temperature (°C)	Vacuum
P200-s50-200-Atm	50		200		No
P200-s50-200-Vac	50		200		Yes
P200-s50-230-Atm	50		230		No
P200-s50-230-Vac	50	145	230	130	No
P200-s50-240-Vac	50		240		Yes
P200-s150-260-Vac	150		260		Yes
P200-s350-260-Vac	350		260		Yes

Table 3.3.4 : Pultrusion parameters using 400 Tex yarns at 40% fibre volume fraction

Sample denomination	Pulling speed (mm/min)	Pre-heating temperature (°C)	Processing temperature (°C)	Cooling temperature (°C)	Vacuum
P400-200-SingleDie	50	145	200	130	None
P400-s50-200-Atm	50		200		No
P400- s50-200-Vac	50		200		Yes
P400- s50-220-Atm	50	145	220	130	No
P400- s50-220-Vac	50		220		Yes
P400- s200-220-Vac	200		220		Yes

Table 3.3.5 : Pultrusion parameters using 1000 Tex yarns at 50% fibre volume fraction

Sample denomination	Pulling speed (mm/min)	Pre-heating temperature (°C)	Processing temperature (°C)	Cooling temperature (°C)	Vacuum
P1000-s50-200-Vac	50		200		Yes
P1000- s50-240-Atm	50		240		No
P1000- s150-240-Vac	150	145	240	130	Yes
P1000- s150-240-Atm	150		240		No
P1000- s250-240-Atm	250		240		No

3.4.5 Flax thermal degradation

Thermogravimetric analyses (TGA) of flax fibres were conducted (Q50, TA Instruments) to better understand their thermal behaviour under processing conditions. All experiments featured a 40.0

mL/min airflow. Thermal ramp ranged from 25°C to 300°C, applied at a 2°C/min heating rate. To refine process understanding, two additional *ad hoc* tests were conducted using temperature profiles mimicking the thermal history of flax fibres in the actual pultrusion apparatus. To this end, the pre-heating step was replaced by a 6 min, 150°C isotherm and processing was replaced by a 6 min, 200°C or 230°C isotherm.

3.4.6 Composite sample characterization

Cylindrical samples were cut on the manufactured part using a precision saw. Three samples were prepared for each “P400” type. Four samples were prepared for each “P200” and “P1000” type. Density measurements were made using test method C of ASTM2734-09, by measuring the mass and volume of the sample separately. Void content (V_c) was calculated using void content method A of ASTM D2734-09, where $V_c (\%) = 100 * (\text{Theoretical density} - \text{Measured density}) / \text{Theoretical density}$. This method is adapted to samples of simple shapes presenting few geometric anomalies, such as pultruded cylinders.

An in-plane shear test method was adapted from the ASTM D3914-02. Three samples were prepared for every set of parameters at 50 mm/min. They were further cut with a precision saw and a dedicated notching jig as seen in Figure 3.2a. The groove depth equalled the rod radius. Compression tests were then conducted on each sample on a tensile-compression test machine (Insight, MTS) with a displacement rate of 0.5 mm/min (Figure 3.2b). Shear failure occurred between the grooves (Figure 3.2c). The shear modulus was calculated as the maximum slope of the stress-strain curve. The shear strength was calculated according to the standard test method.

A tensile test method was adapted from the ASTM D3916-08, and tests were carried out with the same equipment on 300 mm-long rod, at a displacement rate of 1mm/min. Since this test does not give substantial information about the void content, only four types of sample were tested to provide a base for comparison. For P200-s50-200-Atm, P200-s50-230-Vac and P1000-s50-240-Atm, one specimen was tested per type. For P200-s50-200-Vac, two specimens were tested.

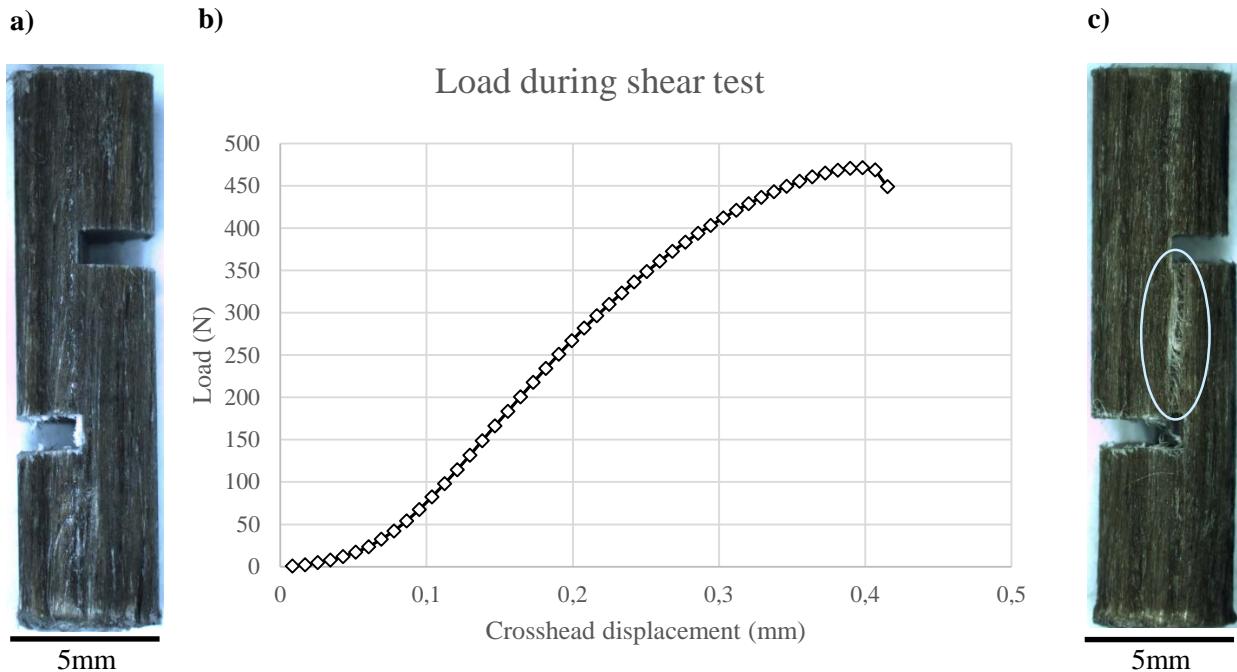


Figure 3.2 : a) Pultruded sample prepared for shear test ; b) Typical load-displacement result of a shear test (value from P400-s50-200-Atm shown here) ; c) Pultruded sample after shear test ; Shear failure occurs at the center of the rod between the opposite grooves

Microscopic examination of composite cross-section was carried out using a Leitz Metallovert optical microscope on samples embed in epoxy (EpoThin 2, Buehler), and polished according to standard procedures. Microscope images of the full rod cross-sections were obtained by recombination of 20 pictures taken at X50 magnification.

3.5 Results and discussions

Cylindrical rods of flax/PLA were successfully manufactured for the three types of precursors. When used, vacuum was successfully maintained without significant leaks and absolute pressure reached 13.3 kPa. Results of void content measurements, shear tests, tensile tests and pulling force are given in Table 3.3.6. The reported pulling force values are approximate average of forces registered during a specimen pultrusion. P200 pulling forces were unavailable. Due to an initial incorrect calibration of load cells, pulling forces of P400 samples should only be used for comparison between each other. Incorrect preparation invalidated the shear test results of P400-s50-220-Vac and P1000-s50-240-Atm samples. Except in the case of the single-die configuration,

shear properties were not well correlated to void contents and will be further discussed in Section 3.5.3. The lowest void content was obtained for the P200-s50-200 parameters, achieving 2.5%. This is an order of magnitude lower than the reviewed studies [20, 22, 39, 43], and within range of required values for commercial applications. Figure 3.3 shows typical rods and a cross-section of the P200-s50-200 pultrusion experiments. The influence of each pultrusion parameter on impregnation quality is detailed in Section 3.5.1. The influence of die configuration, yarn size, processing temperature, vacuum environment and pultrusion speed are discussed. Yarn breakages occurred during manufacturing at high speeds due to high pulling force. Details about this are given in Section 3.5.2, where a brief overview of the processing limits observed throughout all the experiments is given. Section 3.5.3 discusses the overall trends found in mechanical properties.

Table 3.3.6 : Void content measurements, shear tests and tensile tests results

Sample denomination	V_c * (%)	Shear modulus (MPa)	Shear strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Pulling force (N)
P200-s50-200-Atm	2.5 ± 0.9	451 ± 69	18.3 ± 4.5	276	N/A
P200-s50-200-Vac	2.6 ± 0.7	450 ± 40	19.6 ± 2.3	310 ± 18	N/A
P200-s50-230-Atm	5.4 ± 0.4	452 ± 41	16.3 ± 2.1	N/A	N/A
P200-s50-230-Vac	4.3 ± 0.5	416 ± 45	17.8 ± 3.4	338	N/A
P200-s50-240-Vac	5.7 ± 0.9	465 ± 79	19.5 ± 3.5	N/A	N/A
P200-s150-260-Vac	24.2 ± 1.9	N/A	N/A	N/A	N/A
P200-s350-260-Vac			<i>Yarn breakage</i>		
P400-s50-200-SingleDie	11.9 ± 0.5	254 ± 48	9.8 ± 1.7	N/A	150 ± 20
P400-s50-200-Atm	4.5 ± 0.7	390 ± 34	18.1 ± 2.8	N/A	135 ± 20
P400-s50-200-Vac	6.1 ± 0.3	363 ± 61	18.9 ± 0.9	N/A	135 ± 20
P400-s50-220-Atm	4.9 ± 0.8	383 ± 16	18.5 ± 0.7	N/A	100 ± 5
P400-s50-220-Vac	6.3 ± 1.1	N/A	N/A	N/A	100 ± 10
P400-s200-220-Vac			<i>Yarn breakage</i>		
P1000-s50-200-Vac	4.3 ± 0.9	257 ± 66	12.4 ± 0.1	N/A	140 ± 10
P1000-s50-240-Atm	5.1 ± 0.5	N/A	N/A	281	50 ± 15
P1000-s150-240-Vac	16.2 ± 1.6	N/A	N/A	N/A	110 ± 30
P1000-s150-240-Atm	17.3 ± 0.8	N/A	N/A	N/A	110 ± 30
P1000-s250-240-Atm			<i>Yarn breakage</i>		

*Void content

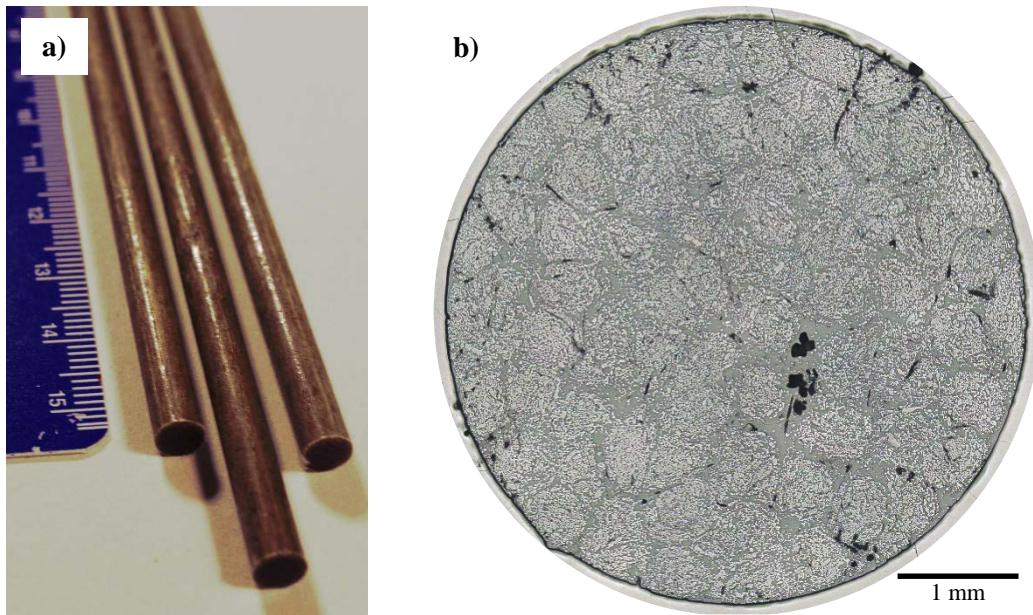


Figure 3.3 : a) cylindrical rod of flax/PLA manufactured using P200-s50-200-Atm parameters. b) Complete cross-section obtained using the same parameters. The picture is a combination of 20 pictures taken at X50 magnification. The yarns are completely impregnated and a small amount of porosity is observed

3.5.1 Parameters influence on impregnation quality

3.5.1.1 Die configuration

Figure 3.4 shows the effect of die configuration on the impregnation quality. Void contents obtained on a conventional configuration (P400-s50-200-SingleDie: 11.9%; Table 3.3.6; Figure 3.4a) are higher than void contents obtained in the multi-die configuration (P400-s50-200-Atm samples: 4.5%; Figure 3.4b). In single-die configuration unimpregnated areas are present in most yarns and are contiguous between yarns, whereas in multi-die configuration voids are fewer, smaller and isolated. These results indicate that splitting the impregnation process in two steps enhances the final impregnation level. Surprisingly, similar levels of pulling force were registered in both die configurations. This seems to indicate that the multi-die pultrusion enhances impregnation without generating higher pulling force.

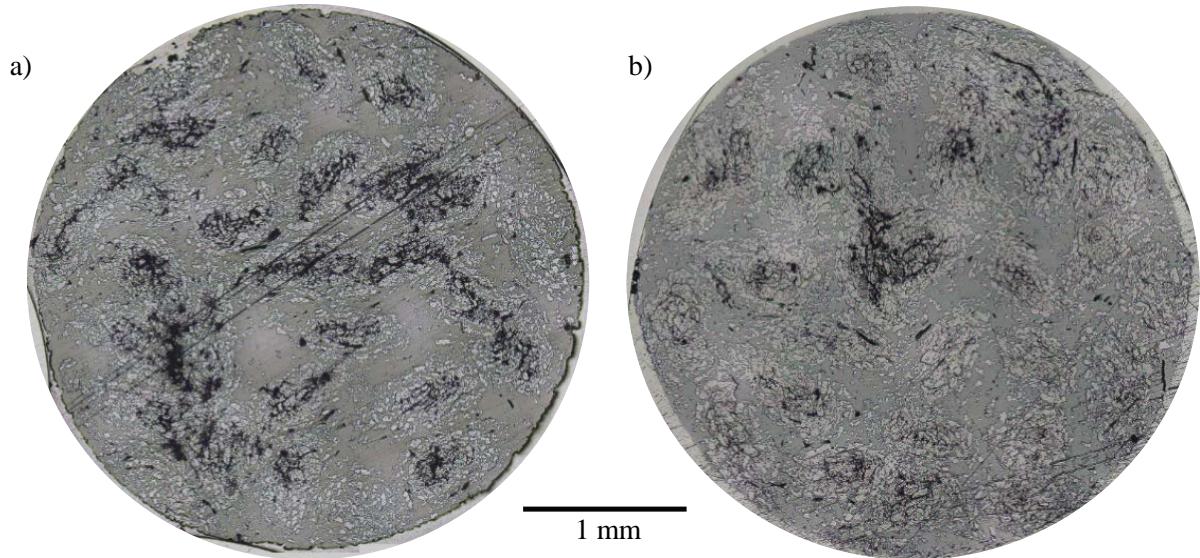


Figure 3.4 : Micrographs obtained for different die configurations. a) P400-s50-200-SingleDie, pultruded using a conventional configuration with a single processing die; b) P400-s50-200-Atm, pultruded using the multi-die configuration with two spaced processing dies of decreasing diameters. Increased yarn impregnation is observed in the sample pultruded with the multi-die configuration.

Two potential causes can be identified for improved impregnation. First, it can be due to the resin being already melted and at high temperature when it enters the second processing die. Second, the multi-die experiments had the same level of resin overfilling as the single-die experiment, but it was divided into two tapered sections. This lowers backward flow of resin and thus lower pressures occurred in both dies of the multi-die apparatus. However, in return, the total time of pressure application in the multi-die configuration was about twice as long as in the single-die configuration. As stated by previous authors [32], the product of pressure by the time of pressure application is correlated to the impregnation level. Subsequently, the increased impregnation level observed with two dies could be linked to the negative influence of the loss in impregnation pressure being exceeded by the positive influence of an increased time of pressure application.

3.5.1.2 Yarn size

Figure 3.5 shows the cross-section images of experiments conducted with 200, 400 and 1000 Tex yarn. The pultrusion parameters were the same for all yarn finenesses, i.e., 50 mm/min speed, 200°C temperature, with vacuum. The lowest void content was achieved in pultruding the 200 Tex

yarn (see P200 samples in Table 3.3.6). Samples pultruded with higher yarn fineness presented higher void contents (see P400 and P1000 samples in Table 3.3.6). No trend is identifiable since the fibre volume content is not consistent in all experiments. From the cross-section images seen in Figure 3.5, the impregnated radial distance can be seen as roughly constant. In the case of 400 Tex and 1000 Tex yarn (Figure 3.5a and Figure 3.5b) the yarn radius, measured by image analysis, is approximately 350 μm and 550 μm respectively. The impregnated distance in both images is only 170 μm , thus leaving an unimpregnated area (or void) in the center of each yarn. In P200 samples (Figure 3.5c) the fibre spatial distribution is more homogeneous and the impregnation distance is higher than the yarn radius of 230 μm . The fine yarns higher impregnation level is linked to the nature of how the resin flows in the composite during processing. As underlined by other authors, the quality of impregnation is better when the dry fiber bundle diameter decreases [32]. Thus, although the mixing of resin and reinforcement in the case of this study is coarser than when commingled yarns are used, the trend found between fibre agglomeration size and impregnation can be extrapolated to the scale of yarns. Decreasing yarn sizes enhances yarn impregnation until they are fully impregnated, and results in a better spatial distribution of flax fibre.

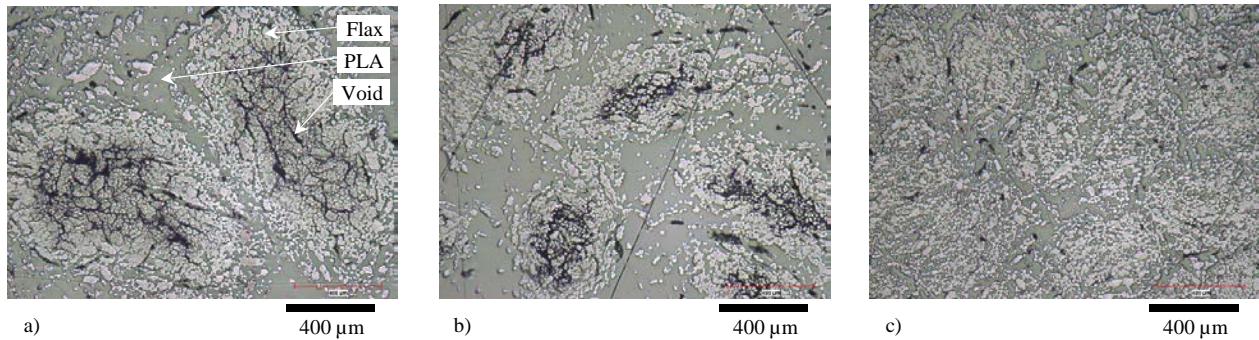


Figure 3.5 : Micrographs obtained for different yarn sizes. Representative pictures taken at X50 are presented. a) P1000-s50-200-vac pultruded with 1000 Tex yarns. b) P400-s50-200-Vac pultruded with 400 Tex yarns. c) P200-s50-200-Vac pultruded with 200 Tex yarns. Impregnation is higher with 200 Tex yarns

3.5.1.3 Processing temperature

Initial tests on P200 samples at processing temperature of 200 and 230°C (P200-s50-200-Atm / P200-s50-200-Vac, and P200-s50-230-Atm / P200-s50-200-Vac; respectively) suggest that

temperature increase leads to higher void contents. Samples manufactured at 200°C have 2.5% void, compared to 4.8% for samples produced at 230°C.

However, P400 and P1000 samples do not follow the same trend. Similar void contents were observed for higher temperature experiments. Two phenomena linked to temperature can explain these different trends: fibre thermal degradation and change in polymer viscosity.

Figure 3.6 shows the TGA of flax fibres sampled from a 400 Tex yarn, during a temperature ramp-up at 2°C/min under air atmosphere. Results from this test are consistent with previous TGA of flax fibre found in literature [13, 14]: as thermal degradation is triggered above 200°C, mass loss starts to increase. However, given the 2°C/min heating rate of the test, fibre exposure to a given temperature range is longer than during pultrusion in the actual apparatus. To verify if substantial degradation could occur in the time span of manufacturing, two *ad hoc* TGA were conducted for pultrusion at 50 mm/min, temperatures of 200 and 230°C. Figure 3.7 shows the temperature evolution and mass loss monitored using flax fibre weight percent. For both temperatures, fibre drying causes an initial weight percent drop of around 7%, corresponding to fibre drying. This indicates that voids in the composite cannot originate from residual moisture of the fibres. Afterwards, while the mass of the sample at 200°C remains constant, the sample at 230°C experiences steady degradation and mass loss. The final mass differential between the two tests is 1.2% at the end of the processing step, thereby confirming that in the 230°C scenario part of the fibre has been volatilized. This implies that gases were emitted during pultrusion at such temperature, thus raising the void content value inside the composite.

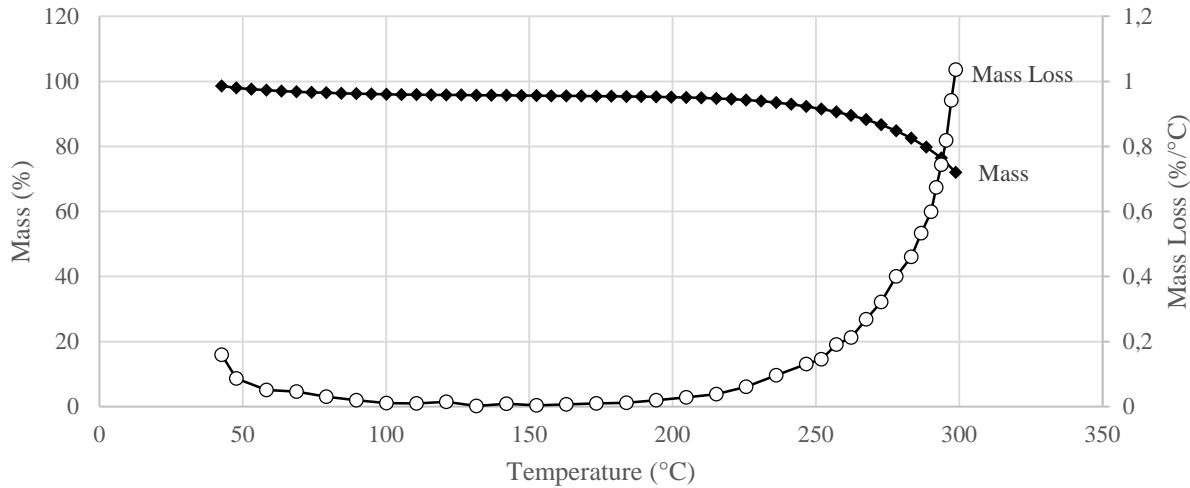


Figure 3.6 : TGA of flax fibre as supplied by the manufacturer. Heating rate 2°C/min, air-flow of 40.0 mL/min. Thermal degradation starts after 200°C

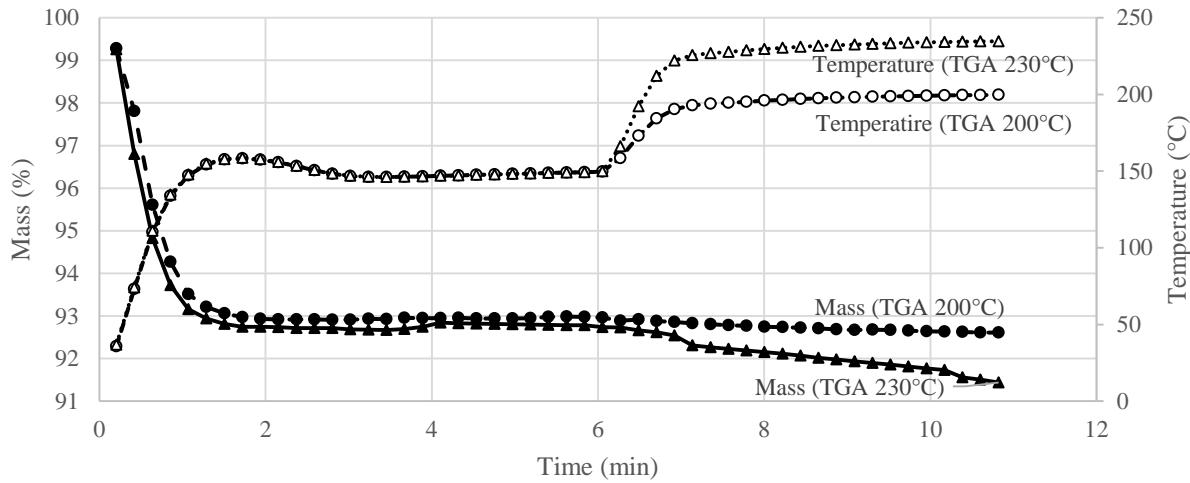


Figure 3.7 : Ad hoc TGA of flax fibres. Two isotherm steps are used to reproduce flax thermal history in the pultrusion apparatus. Processing temperatures of 200°C and 230°C were reproduced. Additional weight percent loss of 1.2% is observed for 230°C processing

Polymer viscosity generally decreases with increasing temperature. Moreover, the lower viscosity polymer will improve the intra-yarn impregnation distance. Figure 3.8 shows cross-section images of the P1000 pultrusion processed at 200°C and 240°C. At low temperature, voids mainly appear as unimpregnated areas inside yarn fibres (Figure 3.8a). At high temperature, voids form a

homogeneously distributed porosity across the section (Figure 3.8b). These images can be compared since vacuum has little influence on the yarn impregnation (see Section 3.5.1.4). Lower PLA viscosity at 240°C allows resin to reach the yarn centres. This is reflected in a three-fold decrease in pulling forces registered between P1000-s50-200-Vac (200°C, 140 N) and P1000-s50-240-Atm (240°C, 50 N).

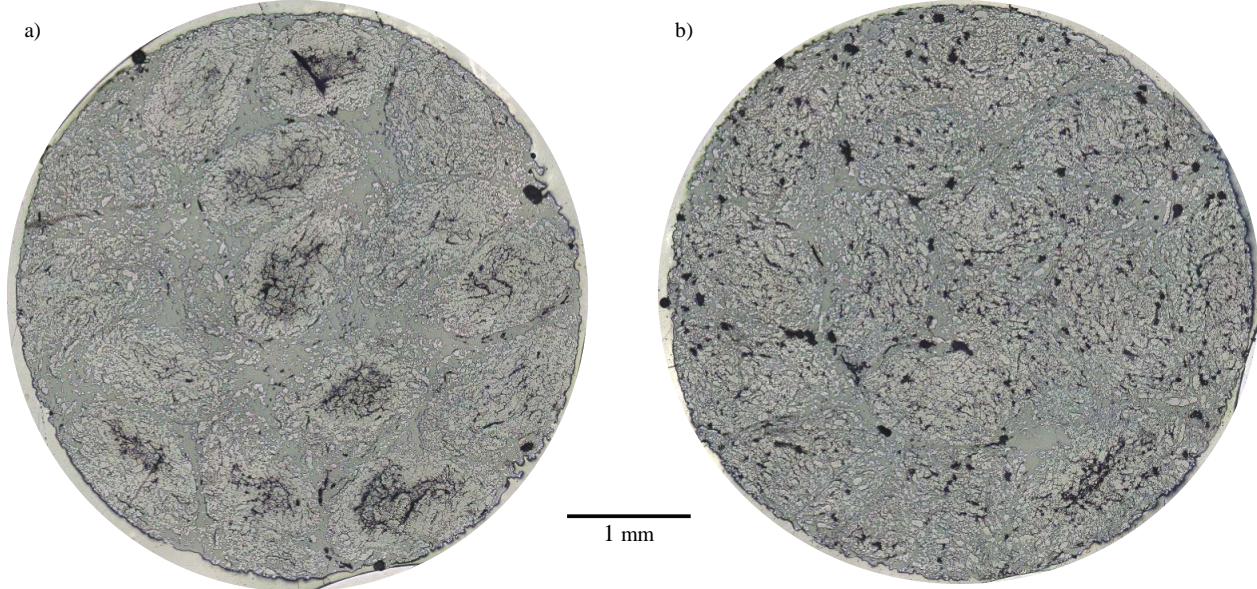


Figure 3.8 : Micrographs obtained for different processing temperatures. Micrographs of whole cross sections are presented. a) P1000-s50-200-Vac, processed at 200°C. b) P1000-s50-240-Atm, processed at 240°C. Increased temperature enhances yarn impregnation while triggering flax thermal degradation and gas emission

Subsequently, the link between void contents and processing temperatures can be clarified for all yarn sizes. For 200 Tex yarns at 240°C (already fully impregnated at 200°C), gas emissions are observed and void content values increase. In the case of higher yarn sizes processed at 240°C, gas emissions tend to increase void content and cancel the positive effect of lower resin viscosity. This explains the absence of significant void content differences between low and high processing temperature for P400 and P1000 samples despite a strong contrast in void spatial distribution.

3.5.1.4 Vacuum environment

The influence of vacuum on impregnation was studied using 200 Tex yarns. Figure 3.9 shows the void contents obtained using vacuum or atmospheric pressure with impregnation temperature of

200°C and 230°C. Vacuum use had no observable effect on void content for 200°C processing when considering the standard deviation of all measurements. For 230°C processing, a significant 1.1% reduction in void content was observed when the vacuum is used. This could be explained by the extraction of gases resulting from flax thermal degradation by the vacuum environment. However, gases generated by further flax thermal degradation in the second processing die cannot be extracted. This is why samples processed at 230°C with vacuum still have a higher void content than samples processed at 200°C. In P400 samples, an increase of 1.6% in void content is observed when the vacuum is used at 200°C. This might relate to poor impregnation of yarn fibres in the pre-processing die, which has a higher diameter than the nominal processing die has in the single-die experiment (see Figure 3.1b and Figure 3.1c). Therefore, in a 200°C multi-die experiment, one can expect that yarn impregnation at the exit of the pre-processing die is lower than the one observed at the exit of the processing die in the single-die experiment. When vacuum is used, such poor impregnated yarns could act as air channels, occasionally sucking air inside the composite from the entrance of the tapered section towards the vacuum chamber. In summary, vacuum has no significant effect on low temperature impregnation, but seems to decrease void contents at high temperature, which might be due to gas extraction. Incomplete sealing of the vacuum environment due to poor yarn impregnation in the first die might also have a negative effect on the final impregnation quality.

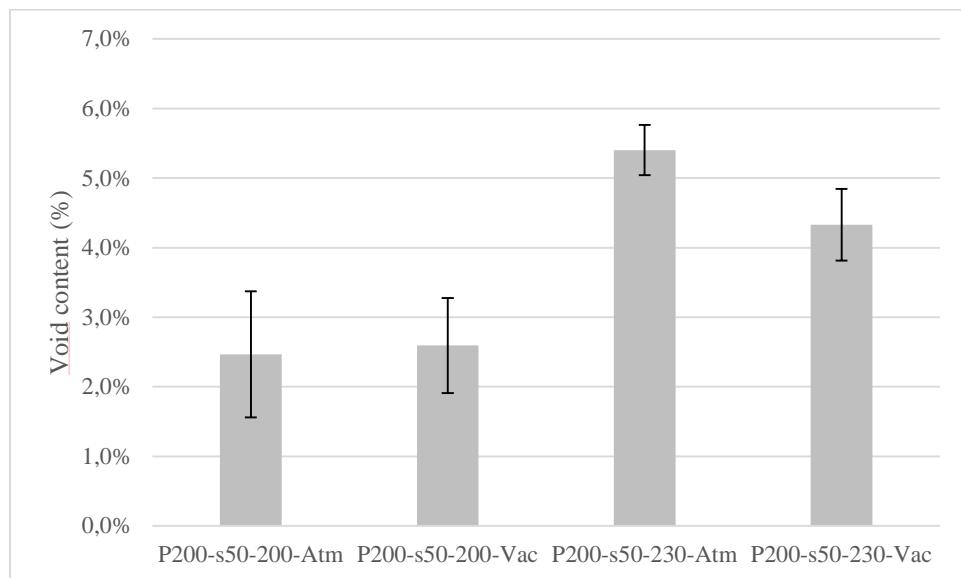


Figure 3.9 : Void content measurements obtained with or without vacuum use at 200°C and 230°C. No significant effect is observed at 200°C. A 1.1% decrease is observed at 230°C

3.5.1.5 Pultrusion speed

For every yarn size used, higher speeds induced higher void contents. This phenomenon can be observed in Figure 3.10 on complete cross-section images of P1000 experiments performed at increasing speed values (50, 150 and 250 mm/min). No deconsolidation can be seen on the sample processed at 50 mm/min (Figure 3.10a). At 150 mm/min voids can be seen between yarns (Figure 3.10b), while at 250 mm/min the 15 flax yarns are clearly distinct and surrounded by voids (Figure 3.10c). This void morphology is explained by deconsolidation occurring when the composite temperature is too high at the cooling die's exit. In this case, the void content increase observed when increasing pultrusion speed is mainly a consequence of insufficient cooling. This can be mitigated by using lower cooling temperature or by using a longer cooling die design.

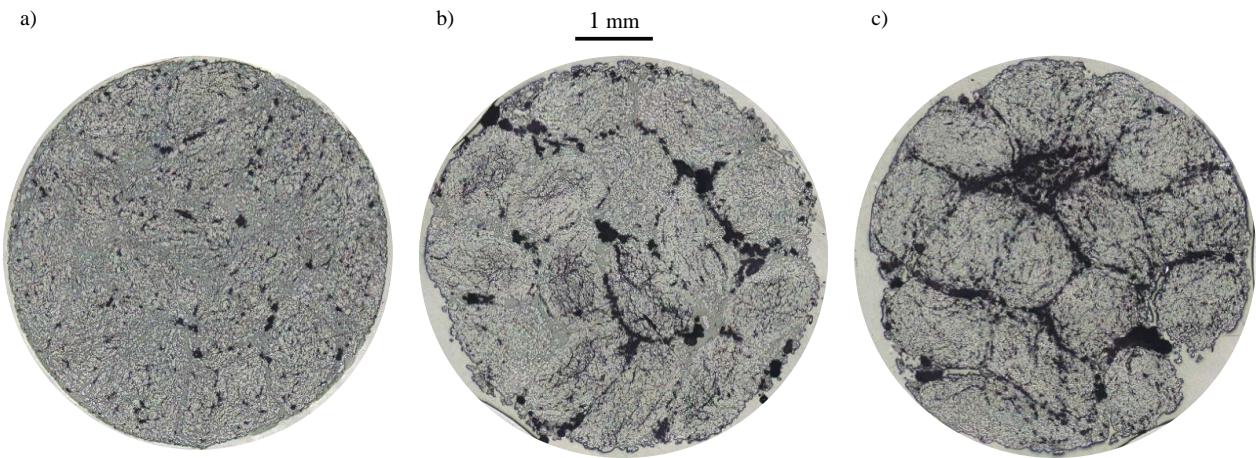


Figure 3.10 : Rod cross-section micrographs obtained for different pultrusion speeds. a) P1000-s50-240-Atm, processed at 50 mm/min. b) P1000-s150-240-Vac, processed at 150 mm/min. c) P1000-s250-240-Atm, processed at 250 mm/min. High speed induces deconsolidation between yarns because of a short cooling die design

This deconsolidation behaviour observed at high pulling speeds is a good indication of the probable deconsolidation occurring into the vacuum die. The melted polymer state combined with an unconstrained composite is most probably resulting in a deconsolidation. However, a complete reconsolidation occurs in the nominal processing die, as seen in cross-section images of rods pultruded at 50 mm/min.

3.5.2 Processing limits

The pultrusion of natural fibres with thermoplastic resin is limited by their intrinsic physical properties: yarn tensile strength, natural fibre thermal resistance, and polymer viscosity. Interactions between these under varying speeds and temperatures can lead to yarn breakage during processing, thermal degradation of the reinforcing fibre, and/or poor impregnation quality. Yarn breakage is caused by both high pulling forces and decreased tensile strength due to flax thermal degradation. Figure 3.11 shows an overall view of successful pultrusion experiments and yarn breakage events as function of temperature and speed. In Figure 3.11, filled markers indicate breakage. Therefore, using this experimental set-up, there is an apparent speed limit that increases with temperature. High processing temperatures lower polymer viscosity and pulling forces, enabling a higher manufacturing speed, but trigger flax degradation. As discussed in Section 3.5.1.1, future pultrusion apparatus designs focusing on multi-die approach might enable higher manufacturing speed while keeping a satisfying impregnation quality.

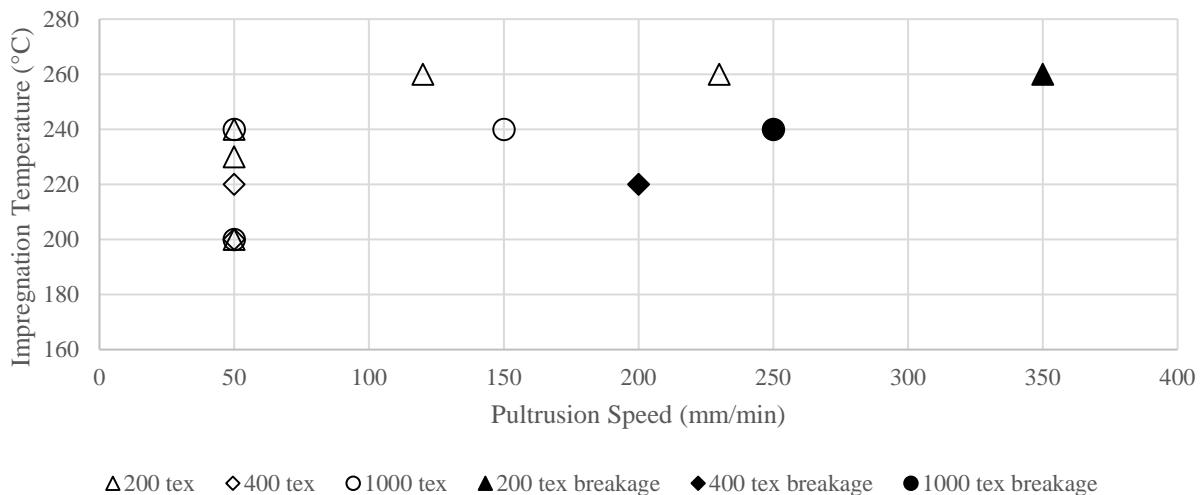


Figure 3.11 : Successful pultrusion and yarn breakage incidents during manufacturing as a function of processing temperature and pultrusion speed

3.5.3 Mechanical properties

The best combination of void content and shear properties involves 200 Tex yarns and processing at 200°C. In the shear test, the two remaining halves of the broken specimens were always held

together by flax fibres. This suggests that cracks propagated inside the matrix and along the fibre/matrix interface.

3.5.3.1 Shear modulus

Single-die specimens have substantially lower shear moduli than multi-die specimens. Shear modulus decreases as the yarn size increases. These two observations could be explained by the same phenomena, linked to the amount of unimpregnated areas. In unimpregnated areas, individual fibres are not constrained by the resin. As a result, they did not participate in shear load transmission, thus decreasing the shear modulus of the composite in this shear test.

3.5.3.2 Shear strength

Single-die specimens (P400-s50-200-SingleDie) have substantially lower shear strength than equivalent multi-die specimens (all P400-s50 specimens). This is correlated with higher void contents in the single-die experiments. 1000 Tex samples pultruded at 50 mm/min possess lower strengths than 200 Tex samples, even though they display similar fibre and void contents. However, as seen in Figure 3.5, the void morphology in 1000 Tex sample is constituted of unimpregnated yarn centers. Thus, the lower strength might be explained by an easier propagation of cracks through the large unimpregnated flax yarns. 400 Tex samples possess similar strength to 200 Tex samples. Yet, they have the same void content and a lower fibre volume ratio (40%) as 200 Tex samples (50%). It is also seen in Figure 3.5 that voids are partly located in unimpregnated yarn centers. However, as explained in Section 3.5.1.2, these unimpregnated regions in the 400 Tex pultrusions are smaller than the 1000 Tex ones. Therefore, it is suspected that these small size unimpregnated yarn centers did not influence the measured shear strength compared to the 200 Tex pultrusions. Finally, no influence of the processing temperature nor vacuum on the shear strength could be observed in this experimental program.

3.5.3.3 Tensile strength

The tensile strength of the specimens tested in this study are shown in Table 3.3.6 and ranges from 276 to 338 MPa, bringing pultruded NFRTp in the tensile strength range of aluminum alloys. Linganiso et al. [43] reported tensile strength of 75 MPa for rectangular profiles of 30*3mm, consisting of an outer layer of unidirectional flax/PLA and a core of non-unidirectional nonwoven flax/PLA, both at 40% fibre volume ratio. Van de Velde and Kiekens [20] measured tensile strength

of 145 MPa for flax/PP round profiles (5 mm diameter) at 38% fibre volume ratio. The higher strength measured in this study are attributed to the higher flax fibre volume ratio (i.e., 50%) and lower void contents.

3.6 Conclusion

In this study, flax/PLA cylindrical rods with low void contents have been successfully manufactured using a multi-die vacuum assisted pultrusion system. Dividing the impregnation in two steps using a multi-die apparatus was found to have a major positive impact on the impregnation quality without increasing pulling forces for natural fibres. The feasibility of incorporating a vacuum environment in this continuous process was demonstrated; however, vacuum use had no significant impact in low temperature processing. Still, it showed a potential to reduce void content of manufactured parts when gases were emitted from the flax thermal degradation with exposure to high temperature. The impact of the processing temperature on flax degradation, void content and void morphologies was carefully studied. Increasing the pultrusion speed led to deconsolidation of the composite induced by insufficient cooling. This indicates that a deconsolidation is occurring in the vacuum die followed by a reconsolidation in the final processing die. It was observed that fine flax yarns (200 Tex) give the best impregnation quality and fibre spatial distribution. Yarn breakage occurred at speed of 150 mm/min to 350 mm/min depending on the processing temperature. It was shown that a process temperature of 200°C and a pultrusion speed of 50 mm/min did not result in flax fibre degradation nor deconsolidation and produced rods having void content around 2.5% and tensile strength averaging at 300 MPa. Reaching such properties with natural fibre reinforced thermoplastics represent an important step towards the production of sustainable pultruded profiles.

3.7 Acknowledgements

The authors wish to thank Vincent Fortier, Philippe Monnot and Yohan Gendreau for their precious collaboration. Funding: This work was supported by the Fondation de Polytechnique [year 2015 grants for new professors].

CHAPITRE 4 DISCUSSION GÉNÉRALE

4.1 Remarques sur l'étude

4.1.1 Expériences

4.1.1.1 Régime transitoire :

Deux types de régime transitoire doivent être distingués. D'une part, le régime transitoire relié au remplissage des sections coniques par la matrice en début d'expérience est qualifié de **régime transitoire de remplissage**. D'autre part, le régime transitoire induit par l'envoi de nouvelles consignes en température et/ou vitesse et/ou pression dans le système de pultrusion est qualifié de **régime transitoire de consigne**.

Durant une expérience de pultrusion, des ensembles de consignes étaient appliqués à intervalles appropriés. L'intervalle de temps écoulé entre deux ensembles de consignes (correspondant à l'intervalle de distance pultrudée) contient le régime transitoire de consigne.

Le régime transitoire de remplissage est plus difficile à déterminer car il dépend du taux de sur-remplissage de matrice dans les précurseurs ainsi que de la dynamique de fusion de la matrice dans le cône d'imprégnation.

Le régime transitoire de remplissage a été déterminé expérimentalement en conduisant une pultrusion à consignes constantes durant les deux premiers mètres. Dans les précurseurs, le taux de sur-remplissage était de 115% par rapport aux dimensions finales de pultrusion. La vitesse était de 50 mm/min, et la température du moule de 200°C. Après pultrusion, des échantillons pour mesures de densité ont été pris sur cette zone à intervalles réguliers. La Figure 4.1 présente la répartition de l'échantillonnage effectué ainsi que les mesures de taux de porosité associées. Le taux de porosité diminue tandis que la distance au zéro de pultrusion augmente, puis se stabilise entre la zone 2 à 1,1 m et la zone 3 à 1,4 m (Figure 4.1b). Ces résultats indiquent que le régime transitoire de remplissage est supérieur au régime de consigne. Il s'étend au-delà de la distance parcourue par la matière de l'entrée à la sortie du système de pultrusion (environ 80 cm). Le régime transitoire de remplissage considéré pour l'étude est de 1.3 m. Cette longueur est considérée applicable à toutes les expériences car celles-ci ont été réalisées avec un taux de sur-remplissage de 115% et systématiquement démarrées à une vitesse de 50 mm/min et une température de moule de 200°C.

Pour de futurs travaux, le régime transitoire de remplissage peut être réduit en pré-remplissant les sections coniques des filières avec des fils de matrice supplémentaire, avant d'initier la pultrusion.

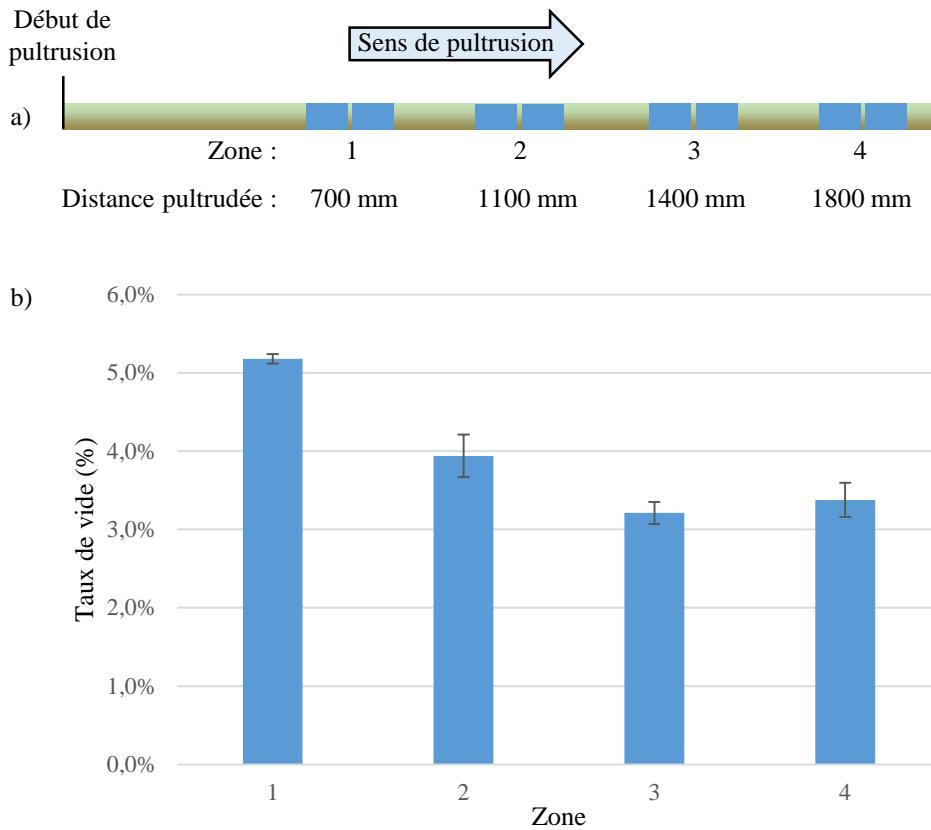


Figure 4.1: a) positions en bleu des zones échantillonnées en début de pultrusion de la 5^e expérience (représentation non à l'échelle). b) Taux de porosité correspondants. Les valeurs de taux de porosité se stabilisent avant 1,4 m

4.1.1.2 Tension des fils de renforts

Les fils de résine se liquéfient une fois arrivés dans la première filière de pultrusion. Il était donc attendu d'observer une tension dans les fils de renfort car ceux-ci reprennent la charge de traction dans le reste du système de pultrusion. Étonnamment, il a été observé en amont de la première filière de pultrusion que la majorité des fils de résine sont tendus et reprennent les efforts de tractions, tandis que la majorité des fils de renforts sont détendus. Ceci est illustré en Figure 4.2.

Ce manque de tension dans le lin peut entraîner la formation de boucle par les fibres de renforts, qui modifient localement le taux de fibre et la quantité de résine pénétrant le cône, ce qui change l'imprégnation. Il a été observé dans une des micrographies, visible en Figure 4.3, une structure

s'apparentant à une de ces boucles. Cette dernière semble avoir généré des cavités dans les zones voisines du défaut. Ce comportement des fils en pultrusion est relié à la méthode d'enroulage et à la différence d'élasticité en tension des deux types de fils. Pour résoudre cela, il serait nécessaire d'enrouler les fils de résine et de renforts sur des bobines séparées, ou de les enrouler ensemble en appliquant deux tensions différentes dans chaque fil pour obtenir un enroulement à déformations longitudinales égales.

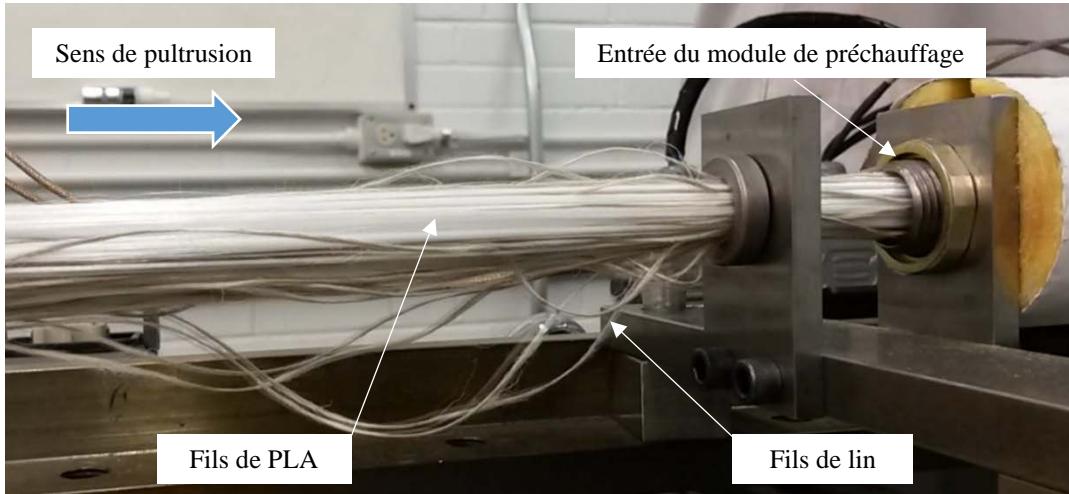


Figure 4.2 : Précurseurs en entrée de ligne durant la pultrusion. Les fils de lin (brun) sont détendus tandis que les fils de PLA (blanc) sont tendus

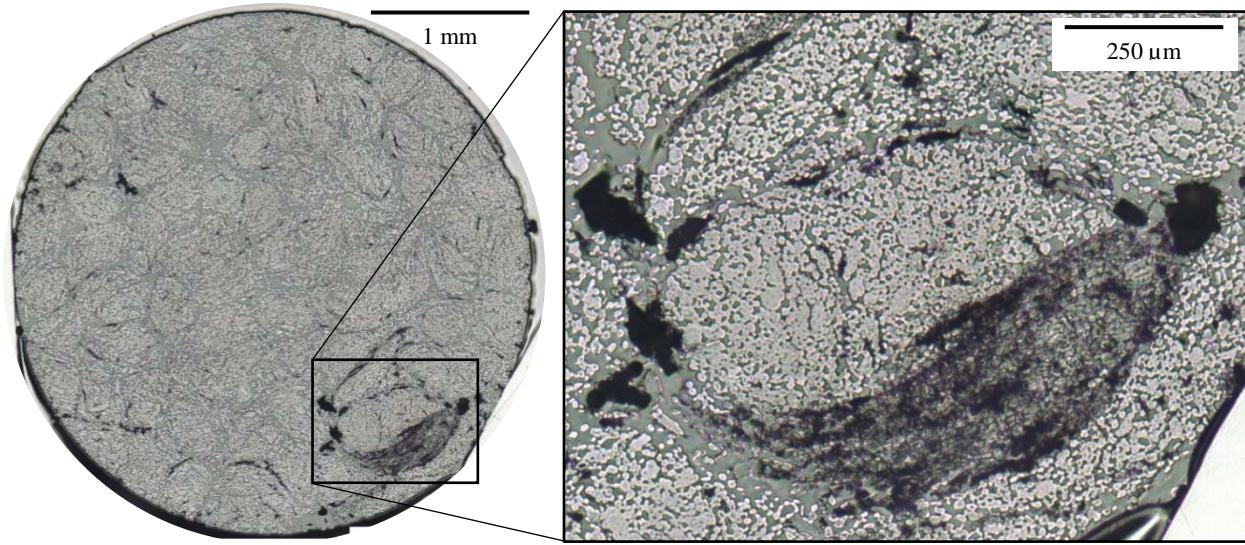


Figure 4.3 : Microographies d'un échantillon P200-s50-200-Vac présentant un défaut formé par un fil non aligné

4.1.2 Mesures et caractérisation des pièces pultrudées

4.1.2.1 Adaptation des normes de tests en cisaillement aux dimensions du projet :

Les propriétés en cisaillement dans l'axe de renforcement des tiges de lin/PLA pultrudées sont reliées à la qualité de l'imprégnation, car c'est l'interface fibre/matrice ou la matrice qui rompent. Ainsi, si le niveau d'imprégnation diminue pour un taux de fibre constant, les propriétés mécaniques de cisaillement diminuent significativement. En conséquence, un test de cisaillement plan a été utilisé comme source secondaire d'information sur le taux de porosité des pièces pultrudées. Le test pour tige pultrudée a été développé à partir de la norme ASTM D3914-02.

Cependant, les pièces fabriquées durant cette étude étant plus petite (diamètre 4.8 mm) que celles prises en compte dans le standard (diamètre minimum 20 mm), un gabarit adapté a dû être conçu et usiné pour cette géométrie particulière (Figure 4.4). Le gabarit permet de préparer des échantillons symétriques par rapport à leur centre, de longueur fixe et déterminée, et possédants deux entailles alignées dont la profondeur est égale au rayon de la tige (Figure 3.2a). Ceci permet d'obtenir une rupture en cisaillement dans le plan central lorsque l'échantillon est chargé en compression (Figure 3.2c). Les contraintes principales de conception furent les positionnements angulaires et spatiaux de la tige pultrudée par rapport aux fentes. Cela a été pris en compte en

logeant l'échantillon dans un V traversé par les deux fentes de coupe, où deux vis permettent de le maintenir durant la coupe. De plus, deux vis perpendiculaire forment un arrêt axial réglable qui peut être verrouillé, permettant de maîtriser la longueur des échantillons et le centrage des fentes. Le réglage de la profondeur de coupe se fait sur la scie grâce à un repère placé sur le plan médian du gabarit (non représenté ci-dessous). La procédure de préparation d'échantillon est disponible en annexe Annexe E.

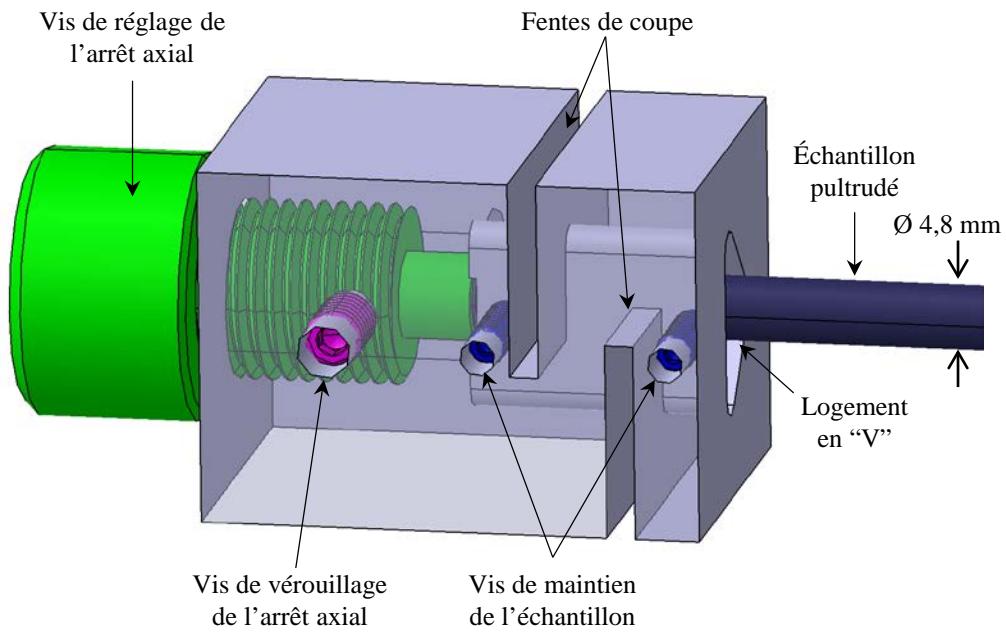


Figure 4.4 : Gabarit de coupe d'échantillon pultrudé pour préparation au test de cisaillement plan en charge de compression

4.1.2.2 Technique de caractérisation du taux de porosité

Les mesures de taux de porosité d'une pièce peuvent être effectuées par différentes méthodes :

1. Analyse d'image microscopiques, et calcul du taux de porosité moyen dans les sections observées.
2. Calcul du taux de porosité par comparaison de la masse volumique expérimentale et de la masse volumique théorique attendue :
 - a. Mesures de masse volumique par la méthode d'Archimède
 - b. Mesure de masse avant et après digestion de la matrice.

c. Mesures directes de la masse de l'échantillon et de son volume.

Dans le cadre de ce projet, en vue du nombre de paramètres à étudier, et compte tenu du fait que le développement des protocoles de polissage d'échantillon du laboratoire par les étudiants était encore en cours, la méthode par analyse d'image n'a pas été retenue.

Le lin a la capacité d'absorber beaucoup d'eau, ce qui empêche d'utiliser la méthode d'Archimède, à moins de trouver un autre fluide approprié aux fibres végétales.

Dans le cas d'un éco-composite lin/PLA, aucun composé ou protocole permettant de digérer la résine PLA sans affecter la fibre végétale n'ont été trouvés, ce qui a écarté l'utilisation de la méthode par digestion.

Finalement, étant donné la simplicité géométrique des échantillons pultrudés (cylindres), la méthode par mesure directe a été utilisée (voir méthode 2c ci-haut). Il est à noter qu'après le début de l'étude, une alternative possible a été trouvée [49]. Il y est avancé que la mesure de densité des fibres végétale par la méthode d'Archimède est possible et précise en utilisant de l'huile de canola.

Sur les quatre études de pultrusion de NFRTp recensées, deux ne rapportent aucune données quantitatives par rapport au taux de porosité [39, 43], tandis que deux rapportent des données quantitatives indirectes permettant d'estimer le taux de porosité (masses volumiques, taux d'imprégnation des fils de renforts et taux de cavités présentes) [20, 22]. Il n'a donc été possible d'établir une comparaison des taux de porosité qu'en estimant les valeurs obtenues dans ces travaux à partir des données publiées.

Pour de futures études, il est souhaitable de pouvoir prendre en compte la comparaison avec des géométries pultrudées plus complexes. C'est pourquoi, dans la mesure du possible, l'auteur recommande pour des travaux ultérieurs d'utiliser la méthode prise dans ce projet à titre comparatif, ainsi que la méthode d'Archimède avec huile de canola.

4.2 Ouvertures et améliorations possibles

L'attention de cette étude s'est portée sur l'amélioration de la qualité d'imprégnation de profilés NFRTp pultrudés en lin/PLA, qui s'est révélé être un couple fibre/matrice adapté à la pultrusion. Bien qu'une amélioration soit toujours possible, les résultats présentés font état de taux de porosité suffisamment faible pour être considérés comme satisfaisant en vue d'une utilisation commerciale.

Cependant d'autres propriétés doivent être améliorées : cette section a donc pour but de recenser et justifier les améliorations ou nouvelles voies de recherches possibles à la suite de ce projet.

En vue d'obtenir des pièces aptes à être commercialisées avec les gains de coûts attendus en pultrusion, et utilisables dans de nombreuses structures, l'attention doit maintenant être portée sur deux points : d'une part, l'augmentation de la vitesse de pultrusion en conservant une qualité satisfaisante ; d'autre part, l'optimisation des performances mécaniques. Les paragraphes suivants recensent des approches susceptibles de répondre à ces deux problématiques.

4.2.1 Paramètres à étudier

En raison du nombre de paramètres présents en pultrusion de NFRTp, plusieurs de ceux-ci pouvant être des facteurs pertinents ont été fixés dans le projet, et n'ont pas été étudiés.

Dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques, l'étude de l'imprégnation en pultrusion de NFRTp peut être poursuivie pour des **taux de fibres** plus élevés que ceux de 50% utilisés ici.

Le **taux de sur-remplissage** a une influence sur la pression d'imprégnation et donc les forces en traction ainsi que le degré d'imprégnation des fils de renforts, ce qui est pertinent si l'on souhaite augmenter la vitesse et/ou réduire les forces de traction dans le procédé.

Comme il a été mentionné dans la Section 4.1.1.2, les fils de lin détendus en amont du système de pultrusion ont pu causer des anomalies locales d'alignement des fils de renforts. L'étude d'une méthode permettant d'enrouler les matériaux à déformations égales et de les pultruder en conservant une **tension dans les fils** permettrait d'empêcher de tels défauts.

Il est également possible de pultruder les mêmes matériaux en utilisant un **type de précurseurs** différent : par exemple, des fils de lin autour duquel sont enroulés des fils de PLA. Il est pertinent de noter que la disponibilité actuelle du PLA sous des formes appropriées pour la pultrusion s'est trouvée être très limitée durant la conduite de ce projet. Pour l'obtention de précurseurs nécessitant des étapes supplémentaires de production (tels que les fils mélangés), il est souhaitable de mener un partenariat avec une institution ou entreprise pouvant effectuer les dernières étapes de transformation, plutôt que de les chercher dans le commerce.

Enfin, la **géométrie des sections d'imprégnation** est un facteur majeur de génération des forces de traction et de la pression d'imprégnation [27, 32]. A la connaissance de l'étudiant, aucune étude

de pultrusion de fils thermoplastiques n'a encore utilisé des profils de sections d'imprégnation différents de cônes droits. Pour réduire le coût de l'étude de la géométrie des sections d'imprégnation, un système modulaire permettant l'utilisation d'inserts de géométrie variée doit être conçu.

4.2.2 Traitement de surface de la fibre végétale

Cette option n'a pas été utilisée ici, mais il est possible d'effectuer un traitement chimique de surface sur la fibre végétale afin de modifier diverses propriétés. Dans le cas de matrice époxy (thermodurcissable), il a été démontré qu'il est possible d'obtenir une amélioration significative des caractéristiques du composite (augmentation de 40% du module et de la résistance en traction par exemple) en modifiant la couche externe des fibres de lin par différents traitements [50]. Si de tels traitements peuvent améliorer l'interface entre le lin et une matrice thermoplastique, une question pertinente à explorer. D'autre part, il est rapporté que certains traitements réduisent la rugosité des fibres à l'échelles microscopique [51]. Dans le cas de l'utilisation de matrice thermoplastique, il serait pertinent de se demander si ce changement peut avoir un effet sur l'écoulement de la matrice dans le réseau de fibres. Si un tel effet est observé, cela pourrait fournir un moyen d'action supplémentaire face aux obstacles que présentent des matrices à hautes viscosités, et éventuellement de réduire les forces de traction en pultrusion de NFRTp.

4.2.3 Commandes en température des différentes filières

Les résultats de cette étude démontrent que la pultrusion à des températures légèrement supérieures (230°C) à celles de dégradation du lin (200°C) mène à une perte de masse de lin de l'ordre de 1% (Figure 3.7), mais également à une réduction importante de la viscosité de la matrice et des forces de traction (Table 3.3.6 : mesures de force pour les échantillons P1000). Bien que l'utilisation du vide permette d'extraire les gaz issus de la dégradation du lin (voir Section 3.5.1.4), les gaz émis dans la seconde filière d'imprégnation ne peuvent être extraits.

Il semble alors pertinent de combiner les approches et de tester la pultrusion assistée par le vide à température élevée dans la première filière (par exemple 230°C) et température plus basse dans la seconde filière (par exemple 195°C). De cette manière, il serait possible d'obtenir une réduction drastique de la viscosité de la matrice dans la première filière, tout en induisant peu de dommages,

et en évitant la présence de gaz résiduels issus de la dégradation. Cette approche peut être pertinente dans le but d'abaisser les forces de traction afin d'augmenter la vitesse de pultrusion.

4.2.4 Étude du refroidissement et de la cristallisation

Dans la conduite de chaque expérience de pultrusion, plusieurs dizaines de centimètres de matériau ont été pultrudées afin d'obtenir une consolidation intermédiaire du composite avant de fermer les deux moitiés de la filière de refroidissement sur ceux-ci (afin d'éviter le coincement de fibre entre les moitiés supérieure et inférieure de la filière). Dans tous les cas, une augmentation majeure des forces de traction (de 2 à 3 fois plus élevée) a été observée lors de la fermeture de la filière de refroidissement. La Figure 4.5 présente l'augmentation de force de traction lors de la fermeture de la filière de refroidissement de l'expérience P1000. Ceci peut être dû à deux phénomènes.

Premièrement, un écoulement radial de résine dans l'interstice entre la filière d'imprégnation et la filière de refroidissement a été observé. A cet endroit, la filière de refroidissement possède un congé, représenté en Figure 4.6. Cette résine s'écoulant en contact avec une paroi de la filière de refroidissement, il peut être supposé que sa viscosité serait plus élevée localement, générant des pertes de charge et des forces de traction supplémentaire. Ceci pourrait être évité en concevant une liaison entre la filière d'imprégnation et la filière de refroidissement qui n'utilise aucun congé et dans laquelle le composite ne pourrait pas se déconsolider.

Deuxièmement, le refroidissement de la résine thermoplastique durant son contact avec la surface de la filière de refroidissement génère l'apparition d'une zone de viscosité élevée où la résine adhère à la surface métallique, générant des forces de traction.

L'étude de cette étape du procédé et de l'interaction entre le composite et la surface de la filière de refroidissement est donc nécessaire à la maîtrise des forces de traction. Ceci est pertinent par rapport à la problématique d'augmentation de la vitesse de pultrusion.

D'autre part, il est connu que la cristallisation des résines thermoplastiques est directement affectée par la nature du refroidissement qu'elles subissent, ce qui détermine leurs microstructures et leurs

caractéristiques mécaniques. C'est pourquoi l'étude du refroidissement est également pertinente par rapport à la problématique d'optimisation des performances mécaniques.

Enfin, l'étape de refroidissement détermine également le fini de surface et la rugosité de la pièce pultrudée, ce qu'il est nécessaire de maîtriser.

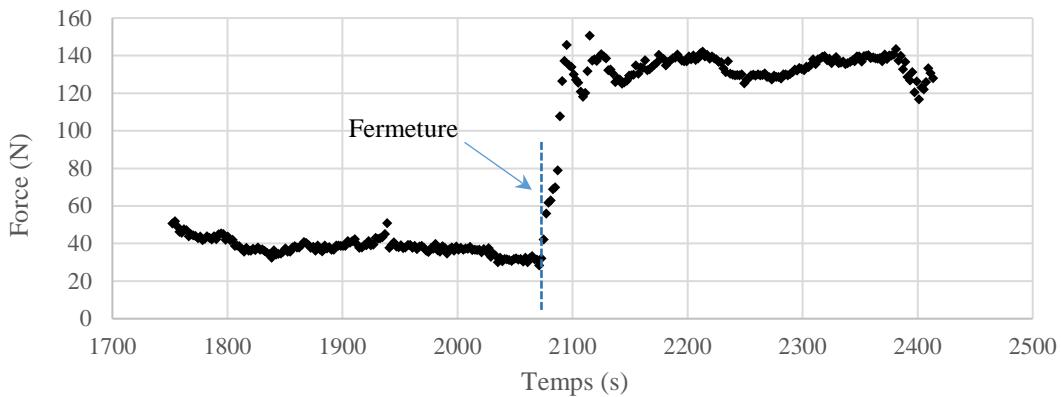


Figure 4.5 : Efforts de tractions mesurés lors de la fermeture de la filière de refroidissement au début de l'expérience P1000, à une vitesse de 50 mm/min

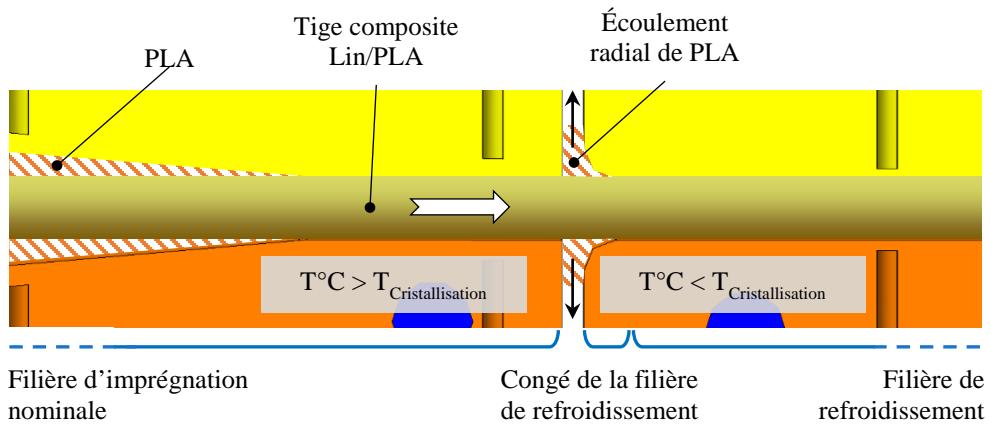


Figure 4.6 : Détail schématique de l'écoulement de résine observé en entrée de la filière de refroidissement

4.2.5 Mesures de pression in-situ

Un des obstacles inhérents à l'étude de tout procédé de fabrication est la difficulté d'obtenir des informations *in-situ* pendant le procédé, dans les zones de transformations de la matière. En pultrusion, tel qu'il a été établi par de précédentes approches de modélisation de l'imprégnation

[27, 32], la pression d'imprégnation est un facteur déterminant pour l'écoulement de la résine dans les fils de renforts, et par conséquence pour le taux d'imprégnation. La conception de filière incorporant des capteurs de pression à intervalles réguliers dans les zones coniques d'imprégnation permettrait d'obtenir des informations précieuses. Celles-ci sont à la base de la compréhension du phénomène d'imprégnation. Une compréhension plus fine de la relation entre la géométrie de la section conique et le profil de pression qu'elle induit permettrait l'étude de géométrie de filière plus complexe que de simples cônes droits.

4.2.6 Pultrusion multi-filière

Le résultat principal de cette étude est l'amélioration significative de l'imprégnation du composite par division de l'étape d'imprégnation en deux filières de tailles finales décroissantes séparées par une zone sans pression de consolidation. L'amélioration apportée par cette approche ainsi que l'effet positif de l'environnement sous vide observé à haute température ont permis le dépôt d'un brevet sur les produits pultrudés avec cette méthode. L'approche multi-filière est d'autant plus intéressante qu'aucune augmentation de force n'y a été associée. Ceci justifie la poursuite de cette approche en testant l'utilisation de filières supplémentaires.

Voici quelques problématiques qu'il est possible d'explorer :

- La division de l'imprégnation en un nombre croissant de sous-étapes (supérieures à 2) est-elle corrélée à une amélioration continue de l'imprégnation ?
- Les résultats suggèrent que le composite est dans un état déconsolidé entre les deux filières d'imprégnation. Cette étape a-t-elle un rôle dans l'amélioration apportée par le système multi-filière ? Si oui, quel est-il ?
- Quelles sont les limites présentées par l'approche de pultrusion multi-filière ?
- Les observations de pultrusion multi-filière suggérant qu'il est possible d'obtenir une meilleure imprégnation sans augmentation des efforts de traction, est-il possible d'utiliser cette approche pour réduire les efforts de traction tout en conservant une imprégnation constante ?

Ces voies de recherche sont principalement en lien avec la problématique d'augmentation de vitesse de pultrusion.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Grâce à un système de pultrusion thermoplastique novateur et l'étude de différents paramètres dans la pultrusion de lin/PLA, cette étude a permis d'améliorer significativement l'imprégnation d'éco-composites thermoplastiques renforcés par des fibres végétales, et d'affiner la compréhension de l'influence de ces paramètres sur les propriétés des pièces produites.

Il a été démontré que la division de l'imprégnation des fibres de renforts en deux sous-étapes prenant place dans des filières coniques de tailles finales décroissantes permet une amélioration significative de l'imprégnation. Ceci ouvre la voie à de futurs travaux pouvant explorer plus avant l'approche de pultrusion multi-filière pour des résines thermoplastiques.

Il a été montré qu'une réduction de la taille des fils de renforts à imprégner est corrélée à une amélioration de l'imprégnation de ces fils. Ce résultat est similaire aux conclusions avancées dans la littérature pour de plus petites échelles de taille, notamment dans la pultrusion de fils mélangés.

L'étude de la pultrusion à différente température a permis de distinguer plusieurs effets. D'une part, la réduction de la viscosité de la matrice, la réduction des forces de traction, et l'amélioration de l'imprégnation ont été observées à haute température. D'autre part, l'apparition de gaz issus de dégradations mineures de la fibre de lin a été observée au-delà de 200°C, associée à la présence de cavités réparties de manière homogènes dans le composite.

La faisabilité de l'intégration d'un environnement sous vide dans le procédé continu de pultrusion a été démontrée. Aucun effet mesurable de cet environnement n'a été observé dans le cas d'une imprégnation sans dégradation du lin. Dans le cas de pultrusion à haute température, l'utilisation du vide a été corrélée avec une diminution du taux de porosité, reliée à l'extraction de gaz issus de la dégradation thermique du lin.

Les pièces obtenues possèdent des taux de porosité significativement inférieurs à ceux recensés dans la littérature. Avec un taux de fibre de 50%, les profilés de lin/PLA produits présentent une résistance en traction moyenne de 300 MPa, ce qui les place dans l'ordre de grandeur des alliages d'aluminium. L'obtention de ces performances grâce aux approches avancées a permis l'acceptation d'une demande de brevet protégeant le produit fabriqué et les paramètres de procédé associés.

Ces résultats présentent une avancée significative dans le développement de matériaux éco-composites à faible impact environnemental à partir de fibre végétale et résine thermoplastique, et justifient l'étude d'un nouvel axe de conception de systèmes pour le développement de la pultrusion de résines thermoplastiques.

Bien que les conclusions principales de cette étude aient été répétées, la répétabilité des mesures effectuées, notamment pour les performances mécaniques, peut être améliorée en effectuant des campagnes de tests focalisées sur moins de paramètres.

Les développements présentés ici se sont concentrés sur l'amélioration de l'imprégnation. Désormais, l'accent doit être mis sur l'augmentation de la vitesse de pultrusion et l'optimisation des performances mécaniques obtenues, notamment via l'étude de l'étape de refroidissement.

RÉFÉRENCES

- [1] N. N. C. f. E. Information. (2016). *State of the Climate: Global Analysis for Annual 2015*. [En ligne]. Disponible: <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201513>
- [2] M. H. Zamri et al., "Properties of Pultruded Natural Fiber Reinforced Composites: Effect of Different Kenaf Fiber Yarn Tex," *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 9, n°. 2, p. 128-135, Apr 2015.
- [3] C. X. Cui et al., "Microstructure and antibacterial property of in situ TiO(2) nanotube layers/titanium biocomposites," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 8, p. 178-83, Apr 2012.
- [4] F. Ahmad et al., "A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, n°. 1, p. 10-24, Jan 2015.
- [5] G. Dorez et al., "Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 107, p. 323-331, May 2014.
- [6] "Fibres naturelles de renforts pour matériaux composites," dans *Techniques de l'ingénieur* [En ligne], 2013. Disponible: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-composites-presentation-et-renforts-42142210/fibres-naturelles-de-renfort-pour-materiaux-composites-am5130/fibres-d-origine-vegetale-am5130v2niv10003.html>
- [7] O. Faruk et al., "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n°. 11, p. 1552-1596, 2012.
- [8] J. M. F. A. B. A. J. S. J. I. R. Blake, "Assessing the feasibility of natural composite for structural applications," communication présentée à Munich, Germany, 2016.

- [9] G. Romhany et al., "Tensile fracture and failure behavior of technical flax fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, n°. 13, p. 3638-3645, Dec 20 2003.
- [10] K. Hendrickx et al., "The relationship between the tensile properties of natural fibres and their UD composites," communication présentée à Munich, Germany, 2016.
- [11] J. Noda et al., "Tensile properties of natural fibers with variation in cross-sectional area," *Advanced Composite Materials*, vol. 25, n°. 3, p. 253-269, 2014.
- [12] B. Madsen et al., "Fractographic observations of the microstructural characteristics of flax fibre composites," *Composites Science and Technology*, vol. 123, p. 151-162, Feb 8 2016.
- [13] A. G. Barneto et al., "Thermogravimetric measurement of amorphous cellulose content in flax fibre and flax pulp," *Cellulose*, vol. 18, n°. 1, p. 17-31, 2010.
- [14] A. Arias et al., "Thermomechanical and crystallization behavior of polylactide-based flax fiber biocomposites," *Cellulose*, vol. 20, n°. 1, p. 439-452, 2012.
- [15] W. Tomlimson et al., "Advantages of pultruding thermoplastics," *Reinforced Plastics*, vol. 37, n°. 10, p. 46-49, 1993.
- [16] "Matières thermoplastiques - Introduction," dans *Techniques de l'ingénieur* [En ligne], 1998.
- [17] K. Van de Velde et al., "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications," *Polymer Testing*, vol. 21, n°. 4, p. 433-442, 2002.
- [18] A. P. Mathew et al., "The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, n°. 1, p. 300-310, Jul 5 2006.
- [19] CSI. (2014, August 9). *CSI Composites Solutions and Innovations*. [En ligne]. Disponible: <http://www.csi-composites.fi/pultruusioprofilit/?lang=en>

- [20] K. Van de Velde et al., "Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites," *Composite Structures*, vol. 54, n°. 2-3, p. 355-360, 2001.
- [21] L. L. Lebel et al., "Design and manufacturing of an L-shaped thermoplastic composite beam by braid-trusion," *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n°. 10, p. 1717-1729, Oct 2012.
- [22] A. Memon et al., "Mechanical Properties of Jute Spun Yarn/PLA Tubular Braided Composite by Pultrusion Molding," *Energy Procedia*, vol. 34, p. 818-829, 2013.
- [23] P. H. Larsson et al., "Development of a facility for pultrusion of thermoplastic-matrix composites," *Composites Manufacturing*, vol. 2, n°. 2, p. 114-123, 1991.
- [24] A. H. Miller et al., "High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, n°. 7, p. 773-782, 1998.
- [25] C. Stefanziosa et al., "New production process for manufacturing continuous fibre-reinforced thermoplastic hollow profile components," communication présentée à Munich, Germany, 2016.
- [26] M. R. N. E. L. G. C. Dransfeld, "Size effects in recycled thermoplastic CFRP from electrodynamic fragmentation," communication présentée à Munich, Germany, 2016.
- [27] A. Babeau et al., "Modeling of heat transfer and unsaturated flow in woven fiber reinforcements during direct injection-pultrusion process of thermoplastic composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015.
- [28] S. Epple et al., "Production of Continuous Fiber Thermoplastic Composites by in-situ Pultrusion," *Aip Conf Proc*, vol. 1593, p. 454-457, 2014.
- [29] B.-G. Cho et al., "Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process," *Polymer Composites*, vol. 17, n°. 5, p. 673-681, 1996.

- [30] A. Luisier et al., "Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, n°. 7, p. 583-595, 2003.
- [31] B. Wielage et al., "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene," *Thermochim. Acta*, vol. 337, n°. 1-2, p. 169-177, Oct 1999.
- [32] D.-H. Kim et al., "A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns," *Composites Science and Technology*, vol. 61, n°. 8, p. 1065-1077, 2001.
- [33] A. Memon et al., "The Processing Design of Jute Spun Yarn/PLA Braided Composite by Pultrusion Molding," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 5, n°. 0, p. 816513-816513, 2013.
- [34] J. P. Nunes et al., "Processing Thermoplastic Matrix Towpregs by Pultrusion," *Advances in Polymer Technology*, vol. 32, n°. S1, p. E306-E312, Mar 2013.
- [35] K. Ramani et al., "Experiments on compression moulding and pultrusion of thermoplastic powder impregnated towpregs," *Composites Manufacturing*, vol. 6, n°. 1, p. 35-43, 1995.
- [36] A. Carlsson et al., "Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, n°. 5-6, p. 585-593, 1998.
- [37] W. Michaeli et al., "Thermoplastic pull-braiding: Pultrusion of profiles with braided fibre lay-up and thermoplastic matrix system (PP)," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, n°. 1, p. 3-7, 1996.
- [38] G. Sala et al., "The pultrusion of powder-impregnated thermoplastic composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n°. 7, p. 637-646, 1997.
- [39] I. Angelov et al., "Pultrusion of a flax/polypropylene yarn," *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, n°. 5, p. 1431-1438, 2007.

- [40] P. J. Novo et al., "Pultrusion of fibre reinforced thermoplastic pre-impregnated materials," Compos. Pt. B-Eng., vol. 89, p. 328-339, Mar 15 2016.
- [41] G. Bechtold et al., "Pultrusion of Thermoplastic Composites - New Developments and Modelling Studies," Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 15, n°. 5, p. 443-465, 2002.
- [42] V. Kerbiriou et al., "Pultrusion of thermoplastic composites - Process optimization and mathematical modeling," Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 12, n°. 2, p. 96-120, Mar 1999.
- [43] L. Z. Linganiso et al., "Pultrusion of flax/poly(lactic acid) commingled yarns and nonwoven fabrics," Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 27, n°. 11, p. 1553-1572, 2013.
- [44] S. Wiedmer, "An Experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn," Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 19, n°. 1, p. 97-112, 2006.
- [45] F. Yao et al., "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," Polym. Degrad. Stabil., vol. 93, n°. 1, p. 90-98, Jan 2008.
- [46] K. van Rijswijk et al., "Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties," Polymer Testing, vol. 25, n°. 3, p. 392-404, 2006.
- [47] S. M. R. Kazmi et al., "Sheet forming of flax reinforced polypropylene composites using vacuum assisted oven consolidation (VAOC)," Journal of Materials Processing Technology, vol. 214, n°. 11, p. 2375-2386, Nov 2014.
- [48] NatureWorks. (2015). *Ingeo™ Biopolymer 4032D Technical Data Sheet*. [En ligne]. Disponible:
http://www.natureworksllc.com/~/media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4032D_general_pdf.pdf?la=en

- [49] S. Meatherall, "Establishment of protocols for Natural Fibre Density Measurement," communication présentée à Winniepeg, Manitoba, Canada, 2008.
- [50] I. Van de Weyenberg et al., "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites," Composites Science and Technology, vol. 63, n°. 9, p. 1241-1246, 2003.
- [51] E. Balnois et al., "An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres," Composite Interfaces, vol. 14, n°. 7-9, p. 715-731, 2007.
- [52] P. Monnot, "Conception d'une ligne de fabrication de composites par pultrusion thermoplastique," Polytechnique Montréal, 9 novembre 2014.

ANNEXE A MISE EN PLACE DE LA LIGNE DE PULTRUSION ET DÉVELOPPEMENT DES OUTILLAGES

Bien que ne faisant pas partie intégrante de l'étude scientifique qui a été menée, la construction et la mise en place des équipements requis représentent une proportion conséquente du projet de maîtrise. Plusieurs personnes ont collaboré afin de mener à bien cette étude. C'est pourquoi un résumé succinct du travail effectué par l'auteur et ses collaborateurs est fourni ci-après.

Il est à noter que ce projet et celui de Félix Lapointe sur la pultrusion de thermoplastiques carbone/PEEK ont été menés en parallèle, et que les étudiants ont collaborés sur de nombreux aspects du procédé.

A.1. Mise en service de la ligne de pultrusion

Les étapes menant à l'utilisation du système de pultrusion fonctionnelle sont détaillées dans la Figure A-1 ainsi que dans les paragraphes A.1.1 à A.1.4.

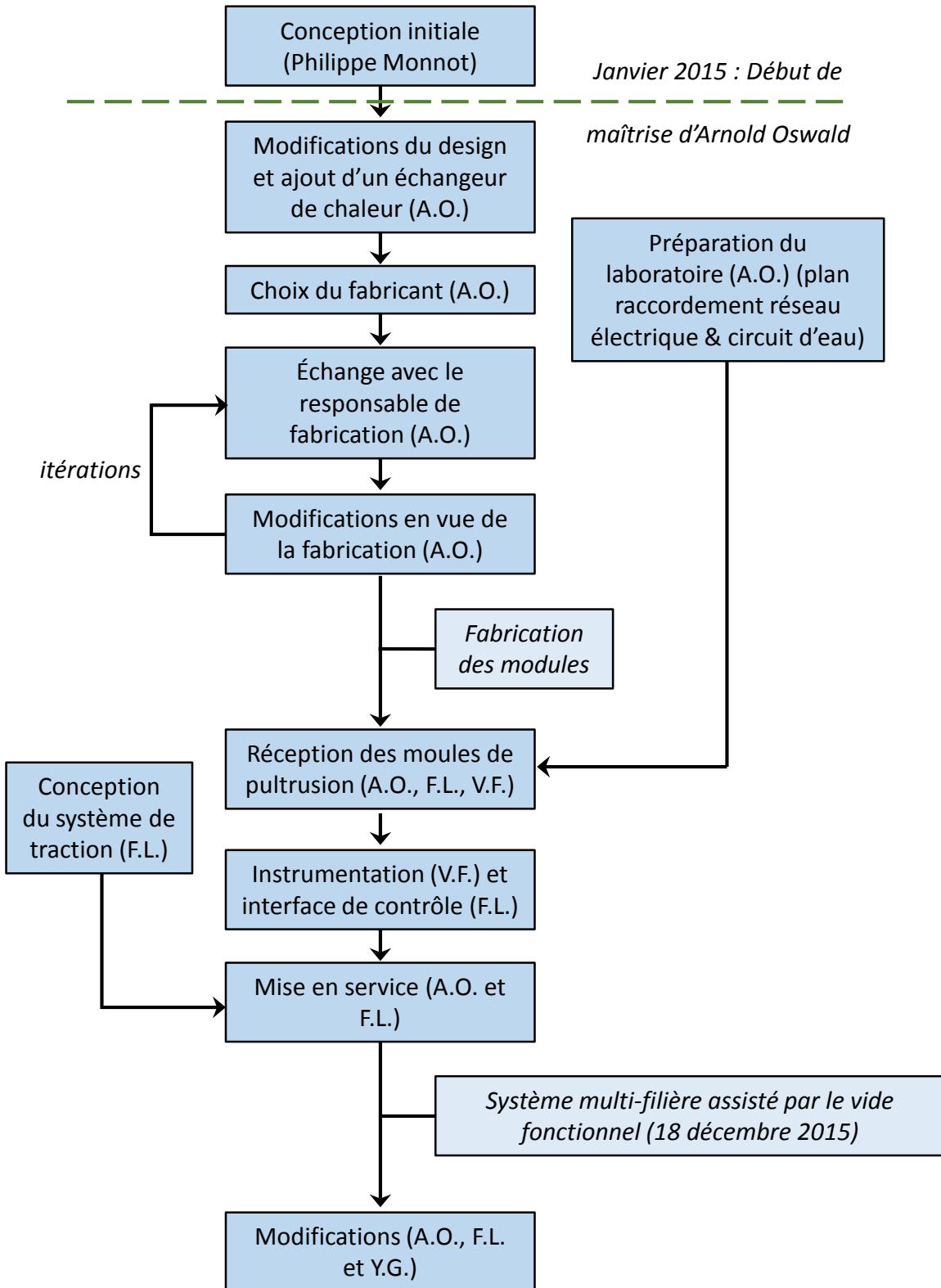


Figure A-1 : vue générale du travail réalisé pour la mise en place du système de pultrusion multi-filière assistée par le vide par Philippe Monnot, Arnold Oswald (A.O.), Félix Lapointe (F.L.), Vincent Fortier (V.F.) et Yohan Gendreau (Y.G.)

A.1.1. Conception

La conception initiale de la ligne a été effectuée par l'étudiant Philippe Monnot au cours de son projet intégrateur 3 d'après les idées initiales de Louis Laberge Lebel. Cette étape s'est terminée en novembre 2014 ; le concept initial de la ligne respectait alors les exigences fonctionnelles du système (Figure A-2).

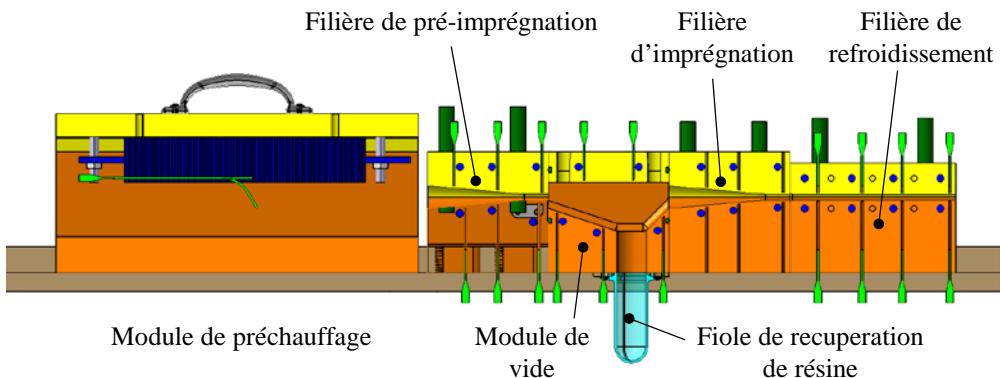


Figure A-2 : Conception initiale de la ligne de pultrusion thermoplastique réalisée par Philippe Monnot

A.1.2. Adaptation et fabrication, installation du laboratoire

Poursuivant le projet de Philippe Monnot [52], la conception des 10 demi-filières a été adaptée par Arnold Oswald en vue de la fabrication (exemple de plan en annexe 0). Cette partie a débuté dès le début du projet de maîtrise en janvier 2015. En plus de modifications mineures concernant l'assemblage, un échangeur de chaleur a été ajouté au plan afin d'éviter l'endommagement d'équipements de pompage par de l'air chaud. Après échanges avec 4 entreprises compétentes dans la fabrication de moules, Arnold Oswald et Louis Laberge Lebel ont retenu le fabricant NSE Automatech situé à Granby, à la fin du mois de mars 2015. Durant deux mois, plusieurs réunions entre Arnold Oswald, Louis Laberge Lebel et le responsable des stratégies de fabrication ont permis d'effectuer de nouvelles modifications, destinées à réduire les coûts de fabrication. La fabrication des filières a débuté en mai. L'ajout d'une table soudée a été inclus à la commande. Les modules de la ligne de pultrusion ont été livrés en juin.

Parallèlement, les plans d'installation des équipements de pultrusion dans le nouveau local ont été faits par Arnold Oswald. De plus, les plans d'ajouts électriques et de raccordement au circuit d'eau

ont été conçus par l'auteur puis transmis au service des immeubles de polytechnique, afin de débuter les travaux au mois de juillet.

A.1.3. Instrumentation, Contrôle, et mise en service

Après installation de la partie mécanique de la ligne, l'instrumentation a été effectuée par l'étudiant au baccalauréat Vincent Fortier dans le cadre de son stage en milieu de recherche. Félix Lapointe, élève de maîtrise ayant commencé au mois de Juin 2015, s'est attelé à concevoir le contrôle en température de la ligne, et réaliser une interface de commande LabVIEW. En parallèle, il a supervisé la conception et l'installation du système de traction de la ligne, ainsi que celles des cellules de charges. La décision a été prise de se raccorder à un circuit existant afin d'obtenir le vide dans la pultrusion, et Arnold Oswald a effectué les plans de raccordements au système. La mise en service graduelle de la ligne a commencé au début du mois de septembre. A cet effet, ne possédant pas encore de PLA, plusieurs expériences de pultrusion de carbone/nylon ont été effectuées durant la session d'automne 2015, utilisant une version diminuée de la ligne de pultrusion. La fin des travaux de raccordement au vide s'est effectuée conjointement, et la version complète de la ligne comprenant le module de vide a pu être terminée à la fin du mois de décembre 2015.

A.1.4. Modifications récentes

La version du système datant de décembre 2015 a tout d'abord été modifiée de manière mineure, en changeant l'assemblage dédié au positionnement mâle/femelle des filières. Les arrêts axiaux des filières inférieurs ont été usinés afin d'améliorer la flexibilité de positionnement des modules sur les rails.

Enfin, en raison d'un chauffage insuffisant par le module de préchauffage, une nouvelle version de ce dernier a été conçue au cours du mois de mai 2016 par Yohan Gendreau. Le manque d'efficacité du premier concept est illustré en Figure A-3. La température mesurée par un thermocouple logé dans les fibres y est comparée à la consigne appliquée ; la consigne n'est pas atteinte au sein du module. Le nouveau concept est constitué d'un tube entouré de ruban thermorésistif et d'isolant, fournissant un chauffage plus symétrique et homogène pour les torons de fibres entrant, avec moins de pertes énergétiques. Ce module est présenté en Figure A-4; il a été utilisé dans la campagne expérimentale dès sa réalisation.

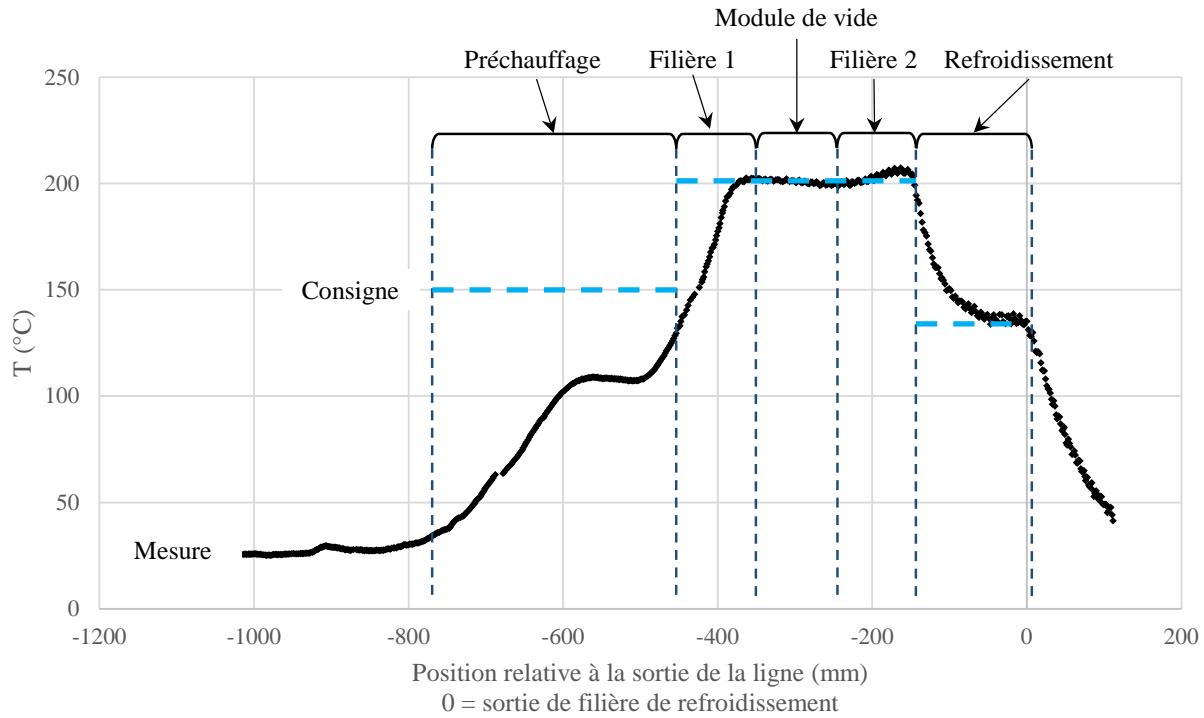


Figure A-3 : Historique thermique des fibres le long du système de pultrusion comprenant la première version du module de chauffage. La consigne n'est pas atteinte durant le préchauffage

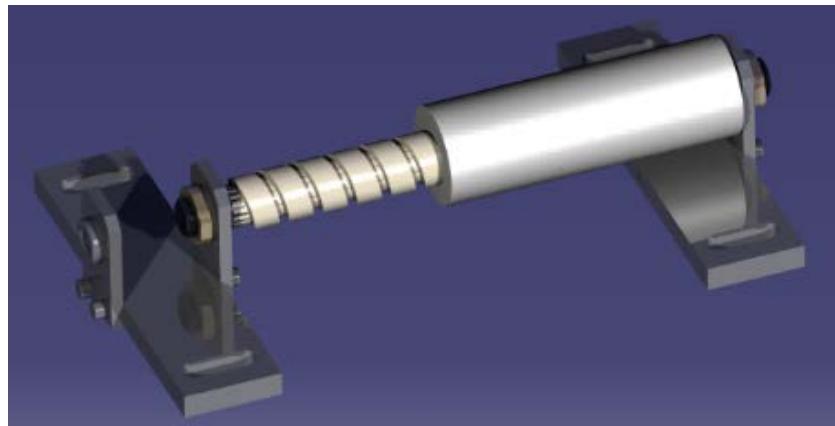


Figure A-4: Deuxième version du module de préchauffage de la ligne de pultrusion thermoplastique. Sur cette vue, l'isolant est partiellement représenté

A.2. Enroulement des fils

L'enroulement des fils de lins et des fils de PLA a été réalisé de différentes manières au cours du projet (Figure A-5). Les précurseurs des premières expériences ont été préparés à l'aide d'un

montage sur une perceuse. Ensuite, une embobineuse manuelle a été montée par Arnold Oswald. Ce système a été utilisé temporairement en mars et avril 2016. Les précurseurs des dernières expériences ont été embobinés sur un appareil commercial HERZOG dans les locaux du Centre de Technologies Textiles (CTT) à Sainte-Hyacinthe, par Julien Brazeau-Séguin.

Note : une embobineuse automatique a été développée en 2016 au LabSFCA par Yohan Gendreau mais n'a pas pu être utilisée pour ce projet.

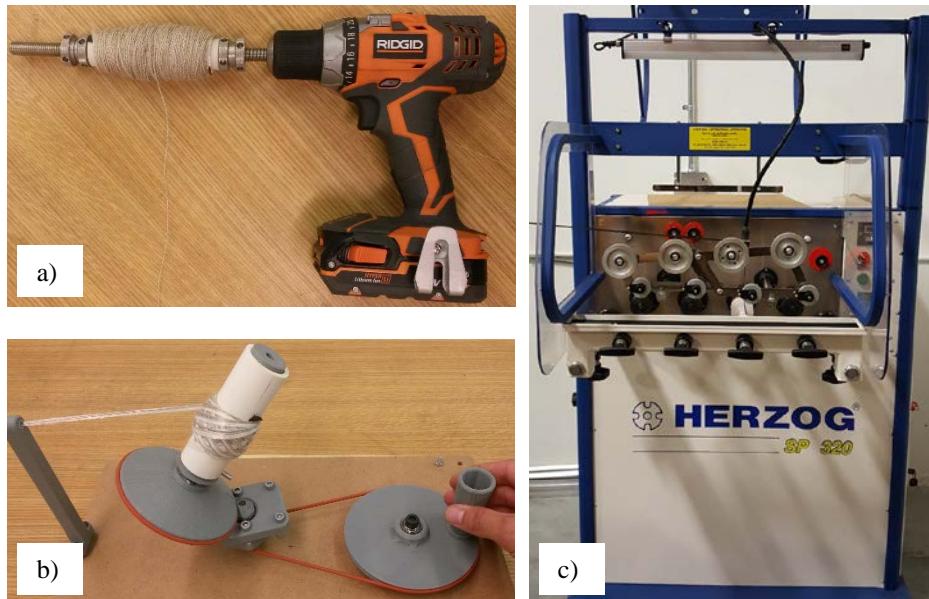


Figure A-5 : méthode d'enroulement des précurseurs utilisée durant le projet. a) montage sur une perceuse b) embobineuse manuelle c) machine commerciale Herzog du CTT

ANNEXE B PROPAGATION QUADRATIQUE DE L'ERREUR DE MESURE DANS LE CALCUL DU TAUX DE VIDE

Cette annexe présente la propagation quadratique des erreurs de mesure dans le calcul du taux de vide. La totalité du fichier de calcul Mathematica est présentée dans les images suivantes.

Paramètres mesurées :

m (g, masse rod)

Λ (g/cm, masse linéique du fil de lin) (note ne pas oublier : g/km *10^-5 --> g/cm)

ρ_{lin} (g/cc, masse volumique du lin)

L (cm, longueur du morceau de rod)

r (cm, rayon moyen de la rod)

Paramètres connus :

Nombre de fils de lin : 28

Masse volumique du PLA (donné dans la doc : 1.24)

I) Définition de la fonction taux de vide et de ses dérivées partielles

Fonction taux de vide = $f(masse, \lambda_{fil de lin}, \rho_{lin}, L_{rod}, r_{rod})$.
homogénéité impose de rentrer L_{rod} et r_{rod} en centimètres.

```
VoidContent = Function[{m, lambda, rhol, L, r},
  fonction
  1 - m / (28 * lambda * 10^-5 * L * (1 - (1.24 / rhol)) + Pi * (r)^2 * 1.24 * L)] nombre pi
```

```
Function[{m, lambda, rhol, L, r}, 1 - m / 28 lambda L (1 - 1.24 / rhol) / 10^5 +  $\pi r^2 1.24 L$ ]
```

VERIFICATION : Essai de la formule avec les données de l'échantillon "82-84" du paramètre A de l'expérience P2 (nomenclature article : P400-s50-200-atm).

```
VoidContent[0.4567, 390, 1.53, 1.986, 0.2365]
```

```
0.0361571
```

3.6% de taux de vide = résultat cohérent, identique à celui de l'excel d'analyse.

Figure B-1 : Propagation quadratique de l'erreur 1/5

Dérivées partielles de la fonction taux de vide (DeVC[chose] est la dérivée partielle de la fonction taux de vide par rapport au paramètre [chose])

$$\text{DeVCm}[m_, \lambda_, \rho_ol_, L_, r_] = D[\text{VoidContent}[m, \lambda, \rho_ol, L, r], m]$$

[dérivée D]

$$-\frac{1}{3.89557 L r^2 + \frac{7 L \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}}$$

$$\text{DeVClambda}[m_, \lambda_, \rho_ol_, L_, r_] =$$

$$D[\text{VoidContent}[m, \lambda, \rho_ol, L, r], \lambda]$$

[dérivée D]

$$\frac{7 L m \left(1 - \frac{1.24}{\rho_ol}\right)}{25000 \left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}\right)^2}$$

$$\text{DeVCrho}[m_, \lambda_, \rho_ol_, L_, r_] =$$

$$D[\text{VoidContent}[m, \lambda, \rho_ol, L, r], \rho_ol]$$

[dérivée D]

$$\frac{0.0003472 L \lambda m}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}\right)^2 \rho_ol^2}$$

$$\text{DeVCrho}[m_, \lambda_, \rho_ol_, L_, r_] = D[\text{VoidContent}[m, \lambda, \rho_ol, L, r], L]$$

[dérivée D]

$$\frac{m \left(3.89557 r^2 + \frac{7 \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}\right)}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}\right)^2}$$

$$\text{DeVCr}[m_, \lambda_, \rho_ol_, L_, r_] = D[\text{VoidContent}[m, \lambda, \rho_ol, L, r], r]$$

[dérivée D]

$$\frac{7.79115 L m r}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L \lambda (1 - \frac{1.24}{\rho_ol})}{25000}\right)^2}$$

Figure B-2 : Propagation quadratique de l'erreur 2/5

2) Calcul de l'écart type total

Définition des écart-types pour chaque mesure (dans leurs unités respectives adaptées à l'équation: g, g/cm, g/cm³, cm, cm)

SDm : précision de la balance au dix millième de g

SDlambda : “+/- 2 TEX obtenu en prenant l'imprécision de mesure avec le mètre sur le fil tout juste tendu, et l'imprécision de la balance”

SDrho1 : pycnomètre donne la mesure en X.XX g/cm³

SDL : 0.01 mm (0.001 cm) pour un pied à coulisse numérique affichant XX.XX mm

SDr : 0.01 mm (0.001 cm) pour un pied à coulisse numérique affichant XX.XX mm

SDm = 0.0001;

SDlambda = 2 * 10 ^ -5;

SDrho1 = 0.01;

SDL = 0.001;

SDr = 0.001;

Figure B-3 : Propagation quadratique de l'erreur 3/5

Calcul de l'écart-type total (racine carrée de la somme des carrés de chaque dérivée partielle). La formule donne directement en %.

$$\begin{aligned}
 SDFinal[m_, lambda_, rho1_, L_, r_] = \\
 100 * \text{Sqrt}[(DeVCm[m, lambda, rho1, L, r] * SDm)^2 + \\
 \text{racine carrée} \\
 (DeVClambda[m, lambda, rho1, L, r] * SDlambda)^2 + \\
 (DeVCrho1[m, lambda, rho1, L, r] * SDrho1)^2 + \\
 (DeVCCL[m, lambda, rho1, L, r] * SDL)^2 + (DeVCr[m, lambda, rho1, L, r] * SDr)^2] \\
 100 \sqrt{\left(\frac{0.000060702 L^2 m^2 r^2}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^4} + \right.} \\
 \frac{1. \times 10^{-6} m^2 \left(3.89557 r^2 + \frac{7 lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^2}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^4} + \frac{1. \times 10^{-8}}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^2} + \\
 \frac{49 L^2 m^2 \left(1 - \frac{1.24}{rho1} \right)^2}{1562500000000000 \left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^4} + \\
 \left. \frac{1.20548 \times 10^{-11} L^2 lambda^2 m^2}{\left(3.89557 L r^2 + \frac{7 L lambda (1 - \frac{1.24}{rho1})}{25000} \right)^4 rho1^4} \right)
 \end{aligned}$$

Figure B-4 : Propagation quadratique de l'erreur 4/5

3) Applications de la formule du calcul d'erreur de mesure

Ci-dessous : test de la formule avec les données de l'échantillon "82-84" du paramètre A de l'expérience P2 (nomenclature article : P400-s50-200-atm).

```
SDFinal[0.4567, 390, 1.53, 1.986, 0.2374]
0.773894
```

Déviation standard de 0.77 %. L'écart type issu des trois mesures pour ce paramètre particulier est de 0.73%.

On va appliquer la formule de calcul de l'écart type total aux paramètres m,lambda,rhol,L,r pour un cas des zones A B C D séchés de l'expérience P400.

(3 mesures pour A : on regarde le résultat de la propagation de l'erreur sur une de ses 3 mesures, en l'occurrence la première--> cf excel "résultats et analyses P2" onglet Taux de vide VALIDE).

```
ABCDsech = {{0.4567, 390, 1.53, 1.986, 0.2365}, {0.4929, 390, 1.53, 2.16, 0.2374},
{0.5306, 390, 1.53, 2.392, 0.236}, {0.4320, 390, 1.53, 1.894, 0.2375}},
{{0.4567, 390, 1.53, 1.986, 0.2365}, {0.4929, 390, 1.53, 2.16, 0.2374},
{0.5306, 390, 1.53, 2.392, 0.236}, {0.432, 390, 1.53, 1.894, 0.2375}},

Table[SDFinal[ABCDsech[[i]][[1]], ABCDsech[[i]][[2]],
 $\vdots$ table
ABCDsech[[i]][[3]], ABCDsech[[i]][[4]], ABCDsech[[i]][[5]]], {i, 1, 4}]
{0.781988, 0.767603, 0.758178, 0.766893}
```

On obtient des écart-types de (A) 0.78 %, (B) 0.77%, (C) 0.76% et (D) 0.77%.

Les écart-types expérimentaux correspondants, calculés à partir des 3 mesures, sont de (A) 0.73%, (B) 0.63%, (C) 1.01% et (D) 1.4%.

L'erreur de mesure est très proche de l'écart-type des 3 mesures pour A et B.

L'erreur de mesure est inférieure à l'écart type des 3 mesures pour C et D.

Figure B-5 : Propagation quadratique de l'erreur 5/5

ANNEXE C FICHIER D'ANALYSE DES DONNÉES DE PULTRUSION

Cette annexe présente le fichier d'analyse des données de pultrusion à titre informatif, où pour une future utilisation dans une poursuite de l'étude. C'est un tableur excel qui peut être recopié, rempli, puis adapté rapidement à chaque nouvelle expérience. Il est constitué de 5 onglets présenté en Figure C-1. Ces onglets doivent être remplis et traités dans l'ordre de gauche à droite. Leurs rôles sont détaillés dans les sections suivantes à l'aide d'un exemple annoté.



Figure C-1 : Organisation des onglets du fichier d'analyse des données de pultrusion

C.1. Onglet Données brutes

Les cellules de cet onglet sont issues de l'importation directe du fichier texte généré par l'interface LabView après une expérience de pultrusion. Lors d'une nouvelle expérience, il faut générer le fichier excel à partir du fichier texte, puis recopier ce fichier excel « intermédiaire » dans le premier onglet du fichier d'analyse de l'expérience. L'organisation de gauche à droite de l'onglet Données brutes est détaillée en Figure C-2, Figure C-3, Figure C-4, et Figure C-5.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
LabVIEW Measurement																				
Writer_Vers	2	Cet onglet correspond aux données brutes issues d'une expérience multi-filière telles qu'importées à partir du .txt créé par LabView. Les détails concernant chaque colonne sont précisées ci-dessous.																		
Reader_Ver	2																			
Separator	Tab																			
Decimal_Sep	,																			
Multi_Head_Nr																				
X_Columns	No																			
Time_Pref	Relative																			
Operator	ygén																			
Date	2016-07-13																			
Time	18:17,0																			
End_of_Headers																				
Channels	61																			
Samples	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Date	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13	2016-07-13		
Time	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0		
x_Dimension	Time																			
x0	0																			
Delta_X	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
End_of_Headers																				
X_Value	Temps	T1	T2,1	T2,2	T2,3	T3,1	T3,2	T3,3	T3,4	T3,5	T3,6	T4,1	T4,2	T5,1	T5,2	T5,3	T5,4	T5,5	T6,1	T6,2
441764,093	24.041641	25,876738	28,350254	27,505851	25,937347	24,009674	25,710041	22,900214	23,607104	25,560892	34,035471	18,380637	20,619931	22,2438	23,548862	23,890207	21,448444	24,078346	24	
0	59,357	23,601769	24,123122	20,077959	18,655295	20,492839	22,184896	28,668788	28,832103	24,28539	28,900929	15,165628	26,387828	28,558412	26,500963	24,515365	23,721493	25,98167	23,474286	25
2,077	2,077	23,610417	20,449558	19,061915	18,884551	21,49262	28,551418	28,712654	24,448238	28,866147	28,909645	15,461137	28,805565	28,688762	25,05712	23,821216	23,374663	25,414839	23,705076	25
4,125	2,048	23,530954	19,33735	18,809721	19,346264	22,365541	23,694462	24,055327	24,177837	23,875693	23,931757	15,594098	29,155612	29,437893	26,640956	24,37434	23,698094	25,820219	23,682098	25
6,302	2,177	15,009857	22,431665	23,778523	22,764784	200,488792	202,467884	200,694794	200,126475	200,195137	200,245781	156,30551	201,062930	209,594032	207,737682	201,942757	200,296454	198,760315	139,010338	15
8,534	2,232	152,02771	23,508081	23,032773	23,062114	202,148537	200,836523	199,084609	200,357774	200,155338	196,427393	200,873901	206,894661	207,841141	202,168571	200,886887	198,647774	138,004297	138,037483	15
10,693	2,098	152,218098	23,517733	23,645997	23,512002	202,122004	202,338878	200,875078	200,044542	200,173377	200,049317	197,050912	200,294981	211,070801	207,326437	208,122019	202,271473	200,900711	139,037483	15

Figure C-2: Capture de l'onglet Données brutes 1/4

M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
13	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	2016-07-13	18:17:0	
7,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	18:17,0	
0,0	Module de vide "T4"	Time	Time	Module de filière d'impregnation 2 "TS" (Ø2= 4,8 mm)	Time	Time	Time	Time									
0,05	+0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
T4_1	T4_5	T5_1	T5_2	T5_3	T5_4	T5_5	T5_6	T6_1	T6_2	T6_4	T6_5	T6_6	T6_8	T1_1	Centre_tige	Position	
92	34,035471	18,280637	18,963059	20,619931	22,2438	23,548362	23,890207	21,448444	24,078346	24,118807	27,142715	28,892927	28,185666	24,287534	24,428146	-9999	0
09	15,165628	26,387828	29,158353	28,558412	26,500963	24,515365	23,721493	25,98167	23,474286	23,683021	25,639499	19,673235	18,890747	21,346949	24,207407	-9999	0
45	15,464137	28,805565	28,688762	26,897687	25,005712	23,822176	23,374663	25,414839	23,705076	23,723733	21,578072	18,407122	19,067859	23,017803	24,348391	-9999	0
57	15,584098	29,155612	28,438783	26,640856	24,37414	23,698603	23,038094	25,820119	23,683098	23,695901	19,647729	18,947014	19,960391	23,499883	24,339118	-9999	0

Figure C-3 : Capture de l'onglet Données brutes 2/4

AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	
La colonne paramètre est utilisé durant et après l'expérience pour avoir une idée globale de la position temporelle des paramètres testés. Elle renvoie :	0 lorsque le système est en régime transitoire	1 lorsque le paramètre a été atteint.														
Note : l'atteinte du régime permanent pour une zone de paramètre est défini arbitrairement par une longueur durant l'expérience. Exemple : je passe la pression de "atmosphère" à "vide", il faut attendre que la matière à l'entrée du module de vide sorte du système avant de considérer que le régime permanent est atteint. (vide+filière 1+refroidissement = 340 mm)																
Colonne "Vitesse" : valeurs données par LabView en fonction des données de l'encodeur et de l'horloge	0,00E+00	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Colonne "Force" donnée par LabView à partir des deux cellules de charge	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Paramètre	Vitesse	Force	LCG	LCD	LcIn	SP1	SP2_1	SP2_2	SP2_3	SP3_1	SP3_2	SP3_3	SP3_4	SP3_5	SP3_6	SP4
0	0	391766,92	-3,33E-16	-1,88E-05	0,000126	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	9663241,47	3,24E-05	2,65E-06	-3,46E-05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1757762,1	3,19E-06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1538496,77	4,35E-06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	49,393794	22,387395	0,000118	5,81E-05	18,325672	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	50,42539	-33,173193	0,000281	1,80E-05	18,325523	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	58,27007	-56,646365	0	18,325734	18,325686	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	56,661646	-118,4985	0	18,325794	18,325794	145	0	0	0	195	195	195	200	200	200	200
1	53,29716	-19,937825	0,000178	6,04E-05	18,325794	0	0	0	0	195	195	195	200	200	200	200

Figure C-4 : Capture de l'onglet Données brutes 3/4

AV	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BD	BE	BF	BG	BH	BI	BJ	BK	BL	BM	BN	BO	BP
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0	2016-07-13 18:17,0
Consignes en température	0,00E+00	0,00E+00																	
SP5_1	SP5_2	SP5_3	SP5_4	SP5_5	SP5_6	SP6_1	SP6_2	SP6_3	SP6_4	SP6_5	SP6_6	SP6_7	SP6_8	--	Vacuum	--	Comment	Vitesse sans glitch	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	
195	195	195	200	200	200	190	190	0	190	190	190	0	190	0	190	0	190	49,393764	
195	195	195	200	200	200	190	190	0	190	190	190	0	190	0	190	0	190	50,12599	
195	195	195	200	200	200	190	190	0	190	190	190	0	190	0	190	0	190	58,27007	

Figure C-5: Capture de l'onglet Données brutes 4/4

C.2. Onglet Graphes

La Figure C-6 présente l'onglet Graphes qui génère les graphes temporels de température, vitesse, position et force issus des données brutes. Pour les historiques thermiques des modules, les températures de chaque thermocouple sont tracées individuellement.

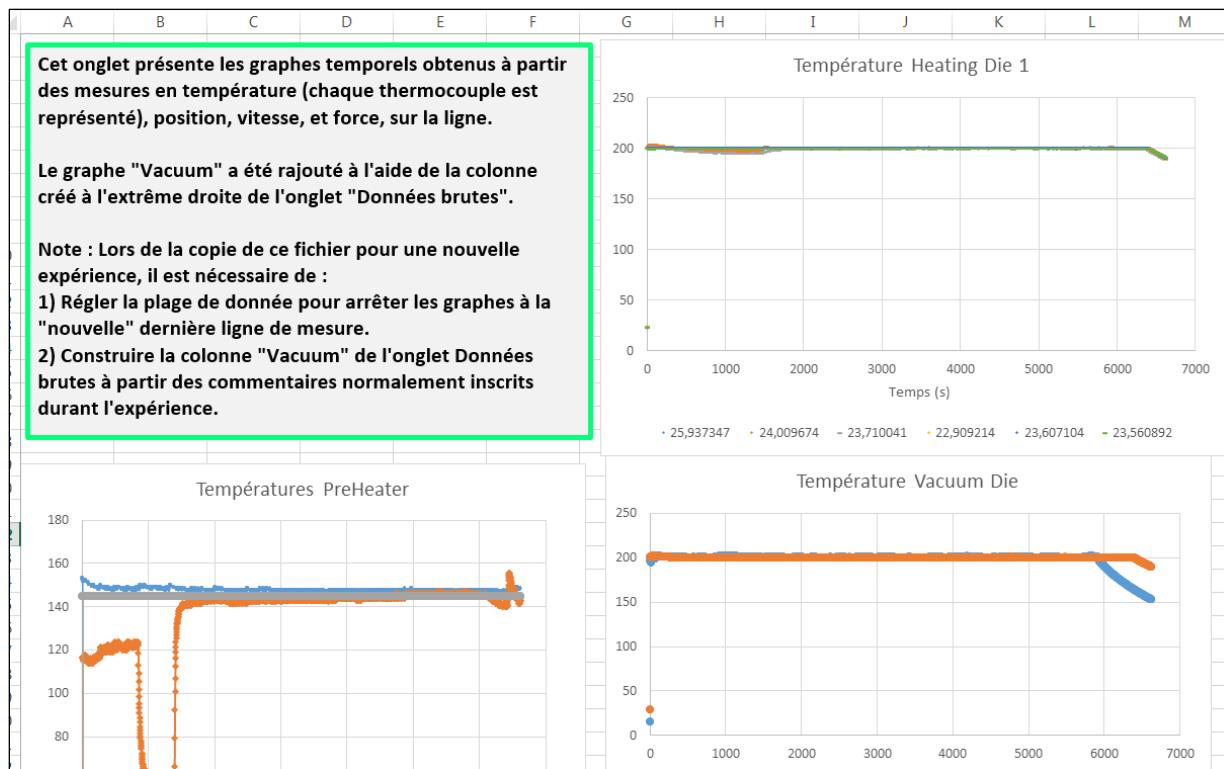


Figure C-6 : Capture de l'onglet graphes 1/1

C.3. Onglet Tmoyenne par module

La Figure C-7 présente l'onglet Tmoyenne par moule qui calcule la température moyenne de chaque module (ou filière) à partir de celles des différents thermocouples.

Cet onglet sert d'intermédiaire de calcul pour l'analyse finale.

La colonne position est une copie de la colonne position de l'onglet Données brutes. (Attention : ici la 1ere ligne copiée est la ligne 26 de l'onglet Données brutes)

Les colonnes suivantes correspondent aux moyennes arithmétiques des températures dans chaque module.

copié position a partir de ligne 26 incluse

Position	Heating die 1	Vacuum Die	Heating die	Cooling Die	Vacuum
0	23,67	22,37	25,34	21,96	0,00
63,963444	201,04	198,68	204,12	134,33	0,00

Figure C-7 : Capture de l'onglet Tmoyenne par moule

C.4. Onglet Températures et position

Les Figure C-8 et Figure C-9 présentent l'onglet Températures et position. Celui-ci est primordial pour l'analyse des tiges pultrudées car il permet de relier une position sur la tige à son historique de paramètres dans le système de pultrusion.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Set Up dies :	Prechauffe			300	744,5 ph				
	Filière 1 (5mm) HD1		4	101,6	444,5 hd1				
	Module de vide		4	101,6	342,9 v				
	Filière 2 (4,8 mm) HD2		4	101,6	241,3 hd2				
	Refroidissement CD		5,5	139,7	139,7 cd				
					0 zéro rod				
<p>Les longueurs des différents modules sont données ici : [Nom INITIALES EN ANGLAIS], longueur en pouce, longueur en mm, longueur cumulée en mm à partir de la sortie de la ligne.</p> <p>Attention : ne pas enlever ces cellules, elles servent aux calculs ci-dessous.</p>									
<p>Position mm Temp PH htr v Temp Hd1 vécu Temp Vac vécu Temp Hd2 Vécu Temp CD vécu Vacuum vécu Vitesse vécue Vitesse vécue HD</p>									
<p>Position, recopiée à partir du zéro 0 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>1,650115 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>11,050595 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>12,610679 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>14,30077 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>16,120868 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>17,810959 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>19,50105 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>21,191141 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>24,571323 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>26,261414 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>27,951505 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>29,641596 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>31,331687 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>32,891771 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>34,711869 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>36,40196 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>38,092051 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>39,782142 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>41,60224 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>43,292331 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>45,112429 #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0! #DIV/0!</p>									
<p>Ces colonnes donnent la température moyenne vécue par un point de la tige pultrudé durant son passage dans ce module. Ce sont donc des moyennes sur plusieurs thermocouples (ceux du module, fait dans l'onglet précédent), et sur un temps donné (la plage temporelle est prise en fonction de la position "entrée" et "sortie" de chaque module, à l'aide d'un décalage spatial).</p>									
<p>Plus d'informations sont disponibles en regardant dans la formule des cellules D à G, utilisant la fonction MOYENNE.SI.LENS pour aller effectuer une moyenne entre deux frontières. Ces frontières sont définies comme des limites en position à l'aide de décalage propre à chaque module.</p>									
<p>En résumé : pour une position donnée "X" de la tige, ces formules permettent de regarder quand est-ce que "X" est entrée/sortie d'un module, et calcule la moyenne de température vécue entre ces deux moments.</p>									
<p>Cet onglet est le plus important dans l'analyse des données, et permet de corrélérer une position de la tige de pultrusion avec les paramètres de pultrusions qu'elle a vécue. Ceci permet la découpe appropriée des échantillons pour tests, micrographies, mesures...</p>									
<p>30,904998 0,9050015 0,9050582 0,9049824 0,9050057 0,9062615 130,90749 130,9104271 50,39099209 50,48425658 50,26765004</p>									

Figure C-8: Capture de l'onglet Températures et position 1 / 2

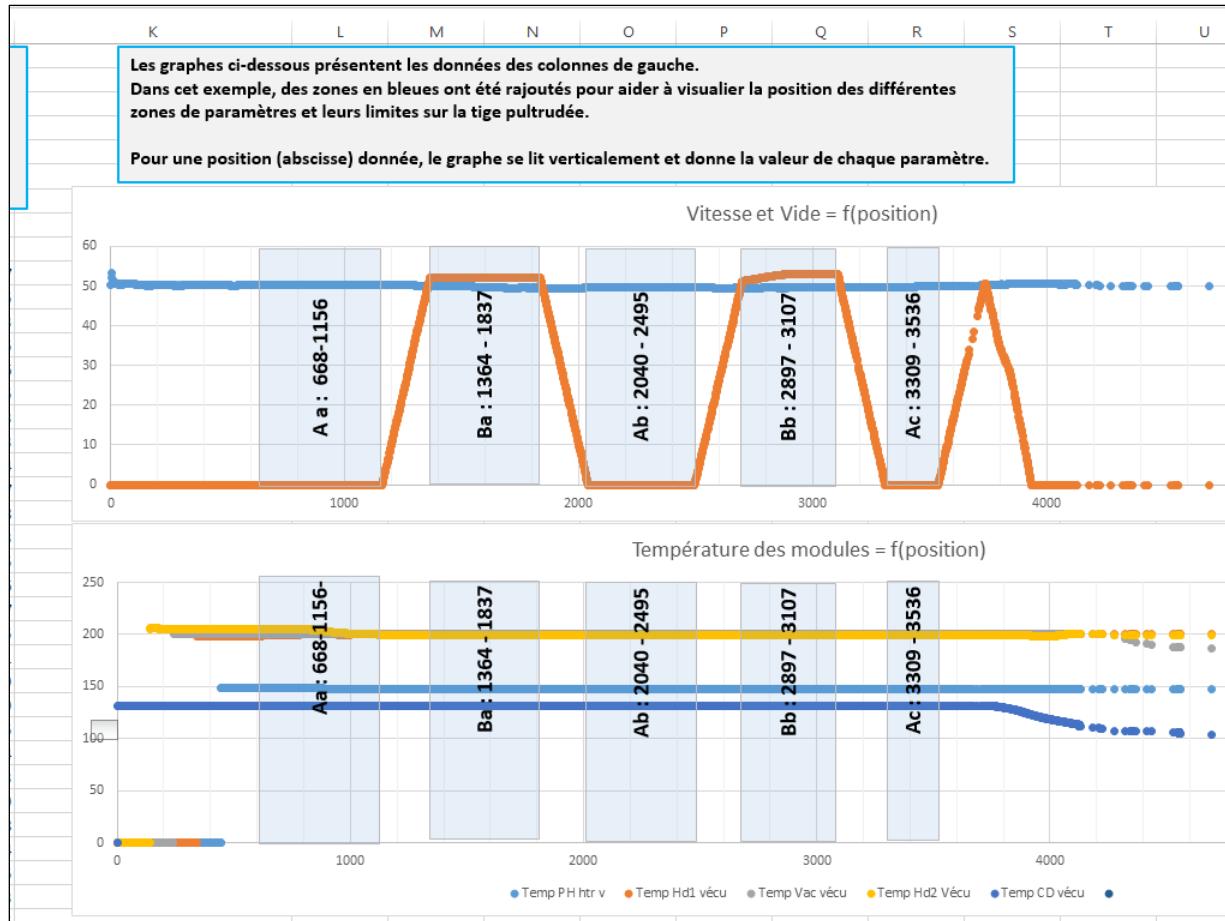


Figure C-9 : Capture de l'onglet Températures et position 2/2

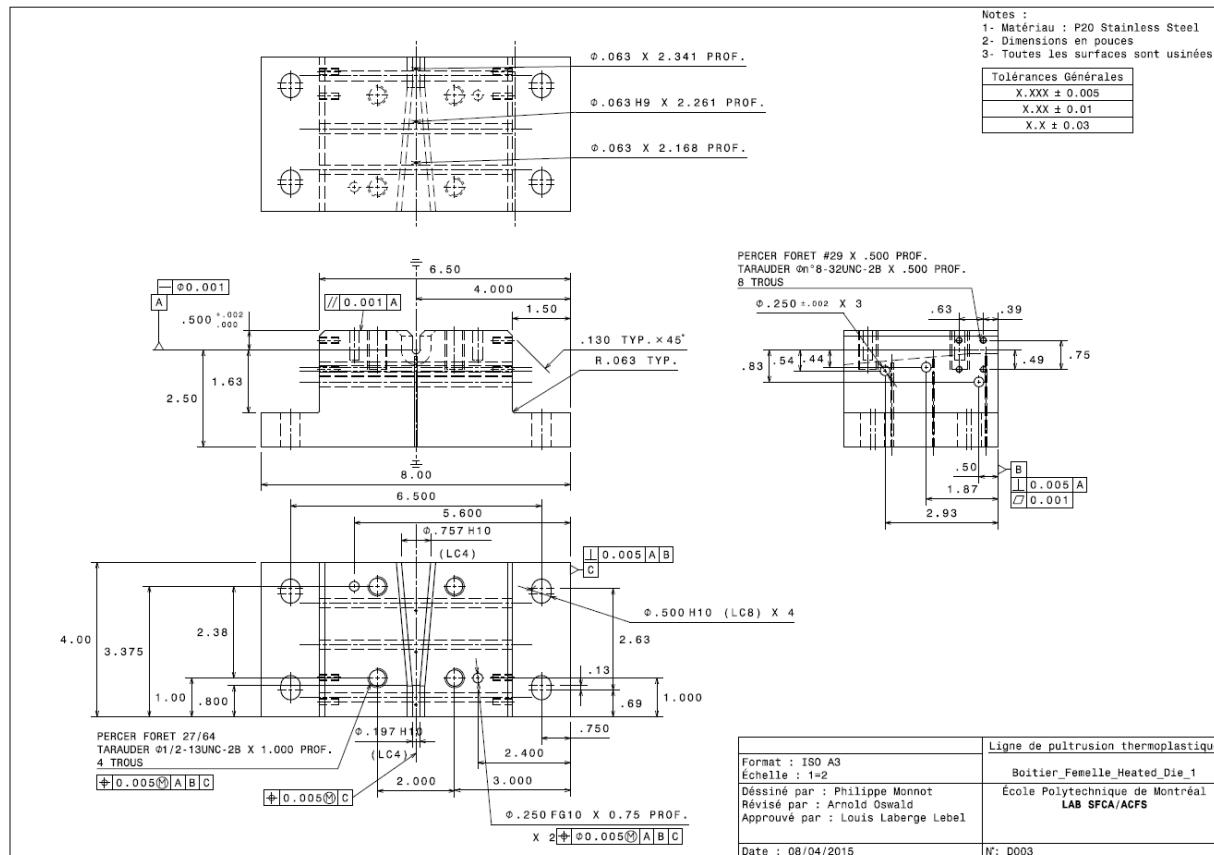
C.5. Onglet Taux de porosité

L'onglet Taux de porosité présenté en Figure C-10 n'est utilisable qu'une fois la campagne de mesures de masse volumique, de diamètre et de longueur des échantillons effectuée. Il permet de calculer le taux de porosité des échantillons.

Figure C-10: Capture de l'onglet de calcul des taux de porosité

ANNEXE D PLAN DE LA FILIÈRE DE PRÉ-IMPRÉGNATION FEMELLE

Ce plan est donné à titre d'exemple afin d'illustrer la collaboration menée entre Philippe Monnot (conception du système) et Arnold Oswald (modifications en vue de la fabrication).



ANNEXE E PREPARATION OF PULTRUDED SAMPLE FOR IN-PLANE SHEAR TESTING



ACFSlab Test Specification

Document number: ACFSTS-008 Rév. --

PREPARATION OF PULTRUDED SAMPLE FOR IN- PLANE SHEAR TESTING

Author: ARNOLD OSWALD

Approver: LOUIS LABERGE LEBEL

2016/09/12
Montreal



Revision History

Revision	Date	Author	Approver
--	2016-09-12	Arnold Oswald	Louis Laberge Lebel
Description:			
• Original Publication			

Table of Contents

1 PURPOSE	1
1.1. Health and Safety	1
2 EQUIPMENT	1
3 TEST SAMPLE.....	1
3.1 Sample Design.....	1
3.2 Sample Location.....	2
3.3 Sample preparation and/or conditionning	2
3.4 Number of samples.....	2
4 PROCEDURE	2
5 APPENDIX	5

Appendix A: Additional Illustrations

List of Figures and Tables**Figures**

Figure 1: Steps 1, 4 and 5	6
Figure 2: Steps 11 and 12	5

1 Purpose

This test standard describes the methods used to prepare pultruded sample for in-plane shear testing.

1.1 Health and Safety

WARNING
<p>At Polytechnique Montreal, consult Health and Safety Department for specific handling precautions.</p> <p>Outside Polytechnique Montreal, the user is solely responsible to consult with the appropriate health and safety authority for specific requirements related to facilities, equipment, ventilation, and handling precautions.</p>

2 Equipment

Cutoff wheel for carbide, ceramic and glass

DICOTOM100/10 precision saw

Dedicated notching jig

3 Test Sample

3.1. Sample Design

Cylindrical pultruded sample at least 25 mm long shall be cut prior to preparation for shear test. The surface finish obtained by this first cut does not impact the final sample, since another cutting operation is done using the precision saw.

The notching jig limits the rod size to 3→7 mm.

3.2. Sample Location

Samples should be cut at the appropriate location on the pultruded rod, which is inside a zone where a stable set of parameters was applied during manufacturing.

3.3. Sample preparation and/or conditioning

Not Applicable.

3.4. Number of Samples

At least, 3 samples shall be tested for each set of pultrusion parameter investigated.

4 Procedure

This standard assumes that the user has been trained by the technician of the laboratory to properly use the DICOTOM100/10. Installation of the stops, the cut-off wheel, use and cleaning of the machine are not detailed in this standard.

This procedure describes the preparation for one sample. However, if a large amount of samples is prepared, the user is advised to split the procedure to reduce total preparation time and to keep the exact same position of the cut-off wheel for all samples. In such case, conduct [step 4→8] on all samples, then [step 9→15] on all samples, then [step 16→19] on all samples.

1. Mount the saw on the axis and the stops on the sliding plate of the machine (Figure 1).
2. In the dicotom menu, chose **Automatic Cutting** (validate) → **MOD25** (validate).
3. Select plate speed (lower left of the screen) and set a value between 50 and 120 mm/min. Low speed tend to give better surface quality but significantly increase the preparation time in the case of many samples.
4. Install the pultruded sample inside the notching jig so that it touches the extremity of the cavity, and tighten the setscrew to secure its position (Figure 1).
5. Lock the saw in a “full cut” position (Figure 1)
6. Place the sample so that the cut is 3 to 4 mm away from the edge of the notching jig.
7. Tighten the jig using the stop’s system.

8. Close the machine and cut.
9. Open the machine, dismount the sample from the jig, turn the sample 180°, and mount it so that the newly cut surface is in contact with the end of the jig's cavity.
10. Place the jig on the table between the stops. The shoulder at the back of the jig must be in front of the wheel.
11. Use the shoulder to position the cut-off wheel in the “groove-cut” position: lock it so that its lowest point touches the shoulder once locked. Figure 2 shows what the user should see once the cut-off wheel is properly positioned and locked. *Note: the “locking” operation of the DICOTOM100/10 induces a slight yet significant offset of the cut-off wheel downwards, which has to be taken into account to obtain the right positioning.*
12. Turn the jig and place it so that one of the groove faces the cut-off wheel. Figure 2 shows what the user should see once the jig is properly aligned. *It should be still possible to see the background between the cut-off wheel and the jigs on each side of the cut-off wheel.*
13. Tighten the jig using the stop's system.
14. Close the machine and cut.
15. Open the machine, and repeat step 12. to 14. for the other groove so that both grooves are now cut.
16. Open the machine, unlock the cut-off wheel and lock it in “full cut” position.
17. Place the sample so that the cut is made approximately 1 mm away from the jig's surface.
18. Close the machine and cut.
19. Dismount the prepared sample, dry it with pressurized air.
20. Clean the machine.

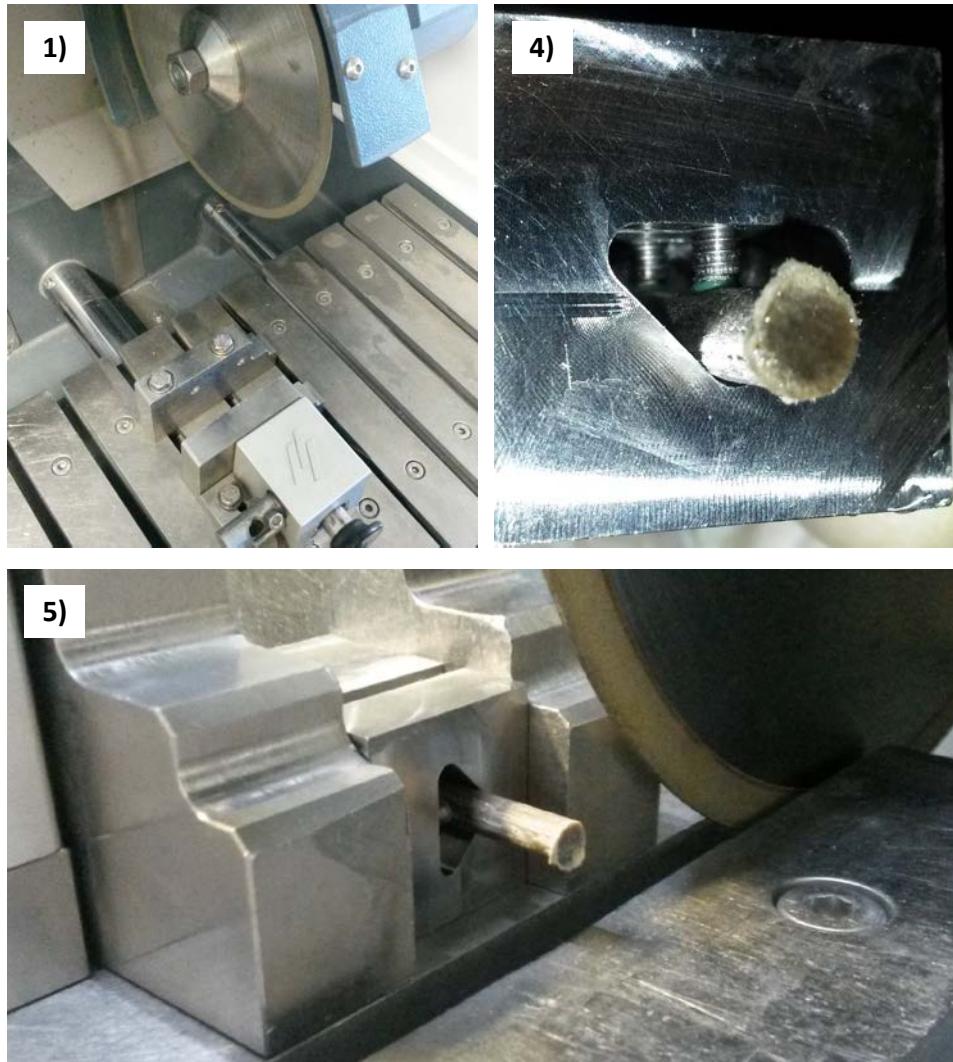


Figure 1 : Steps 1, 4 and 5

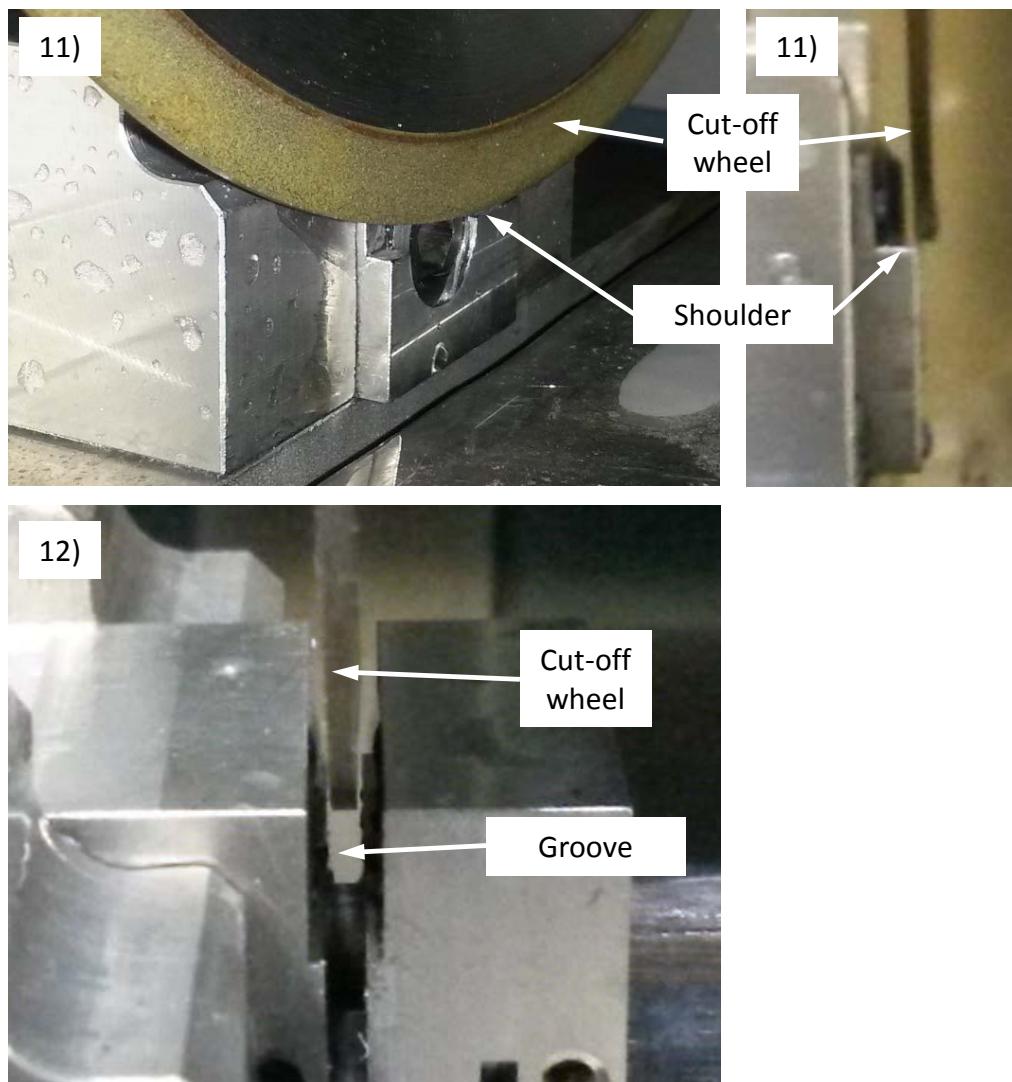


Figure 2 : Steps 11 and 12

Note : The user must take care of naming / numbering specimens on the appropriate location on samples. Permanent marker do not get erased by the cutting fluid.

5 Appendix

Appendix A – Additional illustrations

Appendix A

Additional pictures of the preparation are presented in this appendix.

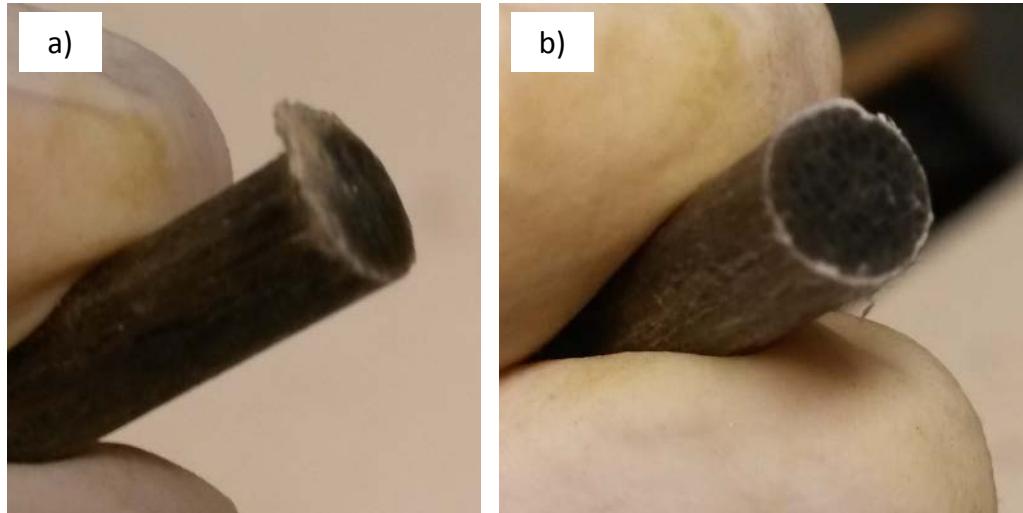


Figure 3: a) Surface finish after cut with a band saw b) Surface finish after cut with the
DICOTOM100/10



Figure 4: a sample after preparation using the procedure. Observing some dry fibres sticking out
of the rod on the edges of a cut is expected